МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Шапорев В.П., Пляцук Л.Д., Моісеєв В.Ф., Пітак І.В.,
Манойло Є.В., Васильєв М.І., Кузнєцов П.В.

# СПЕЦІАЛЬНЕ ОБЛАДНАННЯ ТА ПРОЦЕСИ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

*Рекомендовано Міністерством освіти і науки України*
*як підручник для студентів*
*вищих навчальних закладів*

Харків
2013

**УДК 66(075)+66.02(075)+661(075)**

**ББК 35я73**

*Гриф надано Міністерством освіти і науки, молоді та спорту України*

*Листом №1/11-6336 від 01.04.2013 року*

***Рецензенти:***

**В.М. Атаманюк,** д.т.н., проф. Національний університет «Львівська політехніка»

**Г.О. Статюха,** д. т. н, проф. НТУУ «Київський політехнічний інститут»

**В.І. Склабінський**, д. т. н, проф. Сумський державний університет

**Спеціальне обладнання та процеси органічної хімії:** Підручник / Шапорев В.П., Пляцук Л.Д., Моісеєв В.Ф., Пітак І.В., Манойло Є.В., Васильєв М.І., Кузнєцов П.В./– Харків:, 2013.– 272с.

У підручнику розглянуто матеріали з вдосконалення технологій, схеми комплексної переробки торфу, виділення оксиду германію, розглянуто напрямки удосконалення технологічних процесів. Ґрунтовно продемонстровані способи промислового виробництва основних продуктів органічного синтезу, наведені властивості речовин.

Підручник призначений для студентів–механіків вищих навчальних закладів.

**ISBN**

**ЗМІСТ**

# ВСТУП

Підручник призначений для студентів хімічних і машинобудівних факультетів технічних університетів і для інших вищих навчальних закладів нехімічного профілю, у навчальних планах яких передбачений курс хімічної технології та нафтопереробки у вигляді окремої дисципліни. Зміст книги відповідає програмам зазначеної спеціальності вищих навчальних закладів.

За своїм змістом, структурою й методиці викладання матеріалу підручник трохи відрізняється від аналогічних видань, які використовуються у цей час у вищих навчальних закладах України й більшою мірою відповідає сучасним вимогам до підготовки інженера. Необхідність у подібному підручнику визначається наступними причинами.

Хімія в системі ставлення інженера відіграє особливу роль, тому що представляє єдину дисципліну, у якій вивчається великомасштабне промислове виробництво, що обумовлює обмін речовин між людиною й навколишнім середовищем, тобто умови його існування.

Сучасна епоха характеризується гуманітаризацією всієї системи навчання, у тому числі загальнонауковим і загально технічним дисциплінам, при якій на перший план виступає проблема взаємозв'язку наукового пізнання й загальнолюдських соціально-етичних цінностей.

В XX й XXI сторіччях внаслідок зростання антропогенного впливу на природу, зміни в ній набувають глобальний всепланетний характер і виникає небезпека незворотного порушення біогеохімічної рівноваги на планеті. Це вимагає ретельної оцінки як позитивної, так і негативної сторін впливу хімічного, нафтохімічного виробництва на природу.

Формування особистості інженера особливо, припускає широту поглядів, великі знання в різних областях людської діяльності, уміння виховувати інженерів, здатних у своїй наступній діяльності грамотно оцінювати роль і наслідки розвитку хімічної, нафтохімічної індустрії для суспільства, приймати обґрунтовані еколого-технологічні рішення й мати моральну позицію при реалізації цих рішень на практиці.

З огляду на те що виробництво хімічних продуктів як галузь матеріального виробництва, є також одна з форм взаємодії людини з навколишнім середовищем, у підручнику включена частина, що випереджає вивчення властиво хімічної технології, у якій розглядаються роль і місце хімічної та нафтохімічної промисловості у виробничій діяльності людини.

У підручнику широко використовується графічна інтерпретація описуваних процесів й явищ, що повинне сприяти засвоєнню досліджуваного матеріалу. Текст книги ілюстрований більшою кількістю рисунків і технологічних схем виробничих процесів. Наведено короткі історичні відомості про виникнення й розвиток хімічних виробництв в Україні й за її межами, дана порівняльна економічна оцінка існуючих технологічних процесів виробництва тих самих продуктів і розглянуті перспективи їх вдосконалювання.

Виходячи із сучасних подань про хімічну технологію як точній, а не

описовій науці, і її місці в системі підготовки фахівця-інженера, а також з необхідності поліпшення хімічної й, особливо, інженерної підготовки, у підручнику посилена увага до викладання загальних принципів і теоретичних основ хімічної технології, які використовуються надалі при описанні конкретних технологічних процесів. У підручнику дається коротке висвітлення основних процесів, їх класифікація й опис типових хімічних апаратурних оформлень. У підручнику так само розглядаються такі загальні питання як властивості полімерних матеріалів, особливості будови полімерів, основи реології й принципи переробки полімерних матеріалів у вироби.

# ТЕМА 1. ПЕРЕРОБКА ХІМІЧНОГО ПАЛИВА

## 1. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО ХІМІЧНЕ ПАЛИВО

Паливо – речовина, при спалюванні якої виділяється значна кількість тепла, використовувана як джерело отримання енергії. Паливо, що містить органічні речовини, називають вуглеводневим паливом, шляхом хімічної переробки з нього отримують всілякі продукти.

За походженням паливо підрозділяється на *природне* і *штучне*. До природних палив відноситься викопне і рослинне, а до штучного – продукти переробки природних палив. По агрегатному стану паливо ділять на *тверде*, *рідке* і *газоподібне*.

Розвиток сучасного суспільства зв'язаний з використанням енергії. У зв'язку з прискоренням науково-технічного прогресу виключно важлива роль відводиться паливно-енергетичним ресурсам. У структурі сучасного виробництва велику роль грають рідкі і газоподібні види палива – газ, дизельне паливо, бензин, мазут і різні масла. Як основний енергетичний засіб всіх мобільних машин (автомобілів, тракторів, комбайнів), завдяки компактності, економічності і малій питомій масі (кг/кВт) пануюче положення зайняли двигуни внутрішнього згорання – карбюраторні і дизельні.

З точки зору економії рідкого палива, а також зменшення забруднення довкілля усе більш активно використовують газове паливо. Воно виділяється при видобутку нафти – попутний газ, пропано-бутанова суміш, що отримується при переробці нафти, природний, а також генераторний газ – продукт сухої переробки дерева або вугілля. Не дивлячись на багаті природні ресурси і великий обсяг виробництва палива, потрібне економне використання паливно-енергетичних ресурсів. Аби вирішити це завдання необхідно знати і застосовувати у виробництві характеристики і властивості енергоносіїв, з одного боку, а з другого боку характеристики машин і механізмів де вони застосовуються, аби підвищити надійність і довговічність цих пристроїв в експлуатації.

### 1.1. Визначення, класифікація та склад сучасних паливних матеріалів

#### *1.1.1. Призначення, класифікація і властивості палива*

Не кожна речовина здатна горіти може бути використана як паливо. Паливо є речовиною, яка умисно спалюється для отримання теплоти і повинно відповідати наступним вимогам:

– при згоранні виділяти якомога більше теплоти;
– порівняно легко спалахувати і давати високу температуру;
– бути досить поширеним в природі;
– його кількість і знаходження має бути рентабельним при видобутку;
– дешевим при використанні;
– зберігати свої властивості при зберіганні і транспортуванні.

Цим вимогам якнайповніше відповідають речовини органічного походження: такі як нафта, викопне вугілля, горючі сланці, торф.

По агрегатному стану всі види палива можуть бути розділені на газоподібні, рідкі та тверді, а за походженням на природні та штучні (табл. 1.1).

Таблиця 1.1. Загальна класифікація палива

| Агрегатний стан | Паливо | |
|---|---|---|
| | природне | штучне |
| Газоподібне | Природний і нафтопромисловий гази | Гази (генераторний, водяний, світильний, коксовий, нафтопереробних заводів) |
| Рідке | Нафта | Бензин, гас, дизельне паливо, змащувальне масло, спирт, різні смоли |
| Тверде | Вугілля, горючі сланці, торф, дрова | Кам'яновугільний кокс, брикетоване і пилоподібне паливо, деревне вугілля |

Паливо складається з горючої частини і негорючої. Горюча частина є сукупністю органічних сполук, в яку входять вуглеводень, водень, кисень, азот і сірка. Негорюча частина (баласт) складається з мінеральних домішок, золи і вологи. Мінеральні домішки розділяють на зовнішні та внутрішні. Перші потрапляють в паливо з довкілля при його видобутку, транспортуванні і зберіганні, а другі – входять в його хімічний склад.

Мінеральна частина палив містить неорганічні речовини: карбонати, силікати, фосфати, сульфати і сульфіди металів. При спалюванні або газифікації палива мінеральна частина його в основному розкладається і у вигляді оксидів металів переходить в золу.

Склад палива:

*Вуглець* (С) – основна горюча частина палива. Із збільшенням його вмісту теплова цінність палива підвищується. У різних видах палива міститься від 50 до 70 % С.

*Водень* (Н) – друга за значимістю складова горючої частини палива. Порівняно з вуглецем Н міститься в паливі менше (до 25 %), а теплоти при згоранні виділяє в чотири рази більше.

*Кисень* (О) – не горить і не виділяє теплоти. Його вміст залежно від вигляду палива складає 0,5 ... 45 %.

*Азот* (N) – не горить. Вміст в твердому і рідкому паливі складає 0,5 ... 1,5 %.

*Сірка* (S) – при її згоранні виділяється певна кількість теплоти. Але сам продукт згорання є вельми небажаною частиною палива, бо сірчистий $SO_2$ і сірчаний $SO_3$ ангідриди викликають сильну газову або рідинну корозію

металевих поверхонь. Вміст сірки в твердому паливі складає від 1 % до 8 %, а в нафті від 0,1 до 4 %.

*Зола (А)* – є не горючим твердим компонентом, є небажаною і навіть шкідливою домішкою, оскільки її присутність підсилює абразивний знос, ускладнює експлуатацію котельних установок із-за осідання її на стінках. У палива з високим вмістом золи знижена теплота згорання і температура займистості.

*Волога (W)* – вельми небажана домішка, оскільки, по-перше, частина теплоти забирається на її випар, внаслідок чого знижується теплота і температура згорання, а по-друге волога викликає корозію металу.

Таблиця 1.2. Склад різних палив (в %)

| Паливо | Органічна частина | | | Волога | Зола | Сірка | Леткі | Теплотворна здатність |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | C | H | O + N | | | | | |
| Деревина | 50 | 6 | 44 | 30-40 | 0,4 | - | 70 | 19 000 кДж/кг |
| Торф | 59 | 6 | 35 | 25 | 4,5 | 0,4 | 70 | 24 000 кДж/кг |
| Буре вугілля | 70 | 5,5 | 24,0 | До 50 | 4,0 | 2-3 | 45-55 | 26 000 кДж/кг |
| Кам'яне вугілля | 82 | 5,0 | 13,0 | 3-8 | 6,0 | 2-6 | 8-50 | 34 000 кДж/кг |
| Антрацит | 95 | 2,0 | 3,0 | 1,3 | 6,0 | 1-2 | 8,0 | 34 000 кДж/кг |
| Пальні сланці | 55-80 | 8-10 | 7-35 | 10-15 | 30-60 | 1,5-11 | 30-65 | 25 000 - 33 000 кДж/кг |
| Нафта | 86-87 | 13 | 0,2-0,3 | - | 0,1-0,6 | 0,1-5 | - | 39 000 – 46 000 кДж/кг |

До показників, загальних для всіх видів палива, відносяться: фракційний склад, щільність, температура застигання, температура кристалізації, тиск насиченої пари, а також присутність з'єднань і елементів, кількість яких необхідно обмежувати (вода, сірка, смоли, кислоти, механічні домішки і т. д.).

*Фракційний склад* (температура випкипання фракцій) характеризує випаровуваність палива, від якої залежить легкість запуску, прийомистість роботи і економічність двигуна, повнота згорання, інтенсивність зношування.

*Щільність* є не лише фізико-хімічною характеристикою, залежною від складу палива, але і показником, що побічно відображає кількість енергії, що міститься в одиниці об'єму палива.

*Тиск насиченої пари* характеризує наявність в паливі легких вуглеводнів і визначає його схильність до утворення парових пробок, інтенсивність втрат від випару при транспортуванні і зберіганні.

*Температура кристалізації*, по якій судять про низькотемпературні властивості палива, відповідає початку випадання кристалів парафінових вуглеводнів, унаслідок чого паливо може втрачати здібність до прокачування через фільтри перед подачею в камеру згорання. Температура застигання визначає втрату паливом текучості.

### *1.1.2. Теплота згорання палива. Умовне паливо. Кількість повітря необхідна для горіння палива*

Про якість палива судять по його *теплоті згорання*. Для характеристики твердих і рідких видів палива служить показник *питомої теплоти згорання*, який є кількістю теплоти, що виділяється при повному згоранні одиниці маси (кДж/кг). Для газоподібних видів палива застосовується показник *об'ємної теплоти згорання*, що є кількістю теплоти що виділяється при згоранні одиниці об'єму (кДж/м$^3$). Крім того, газоподібне паливо у ряді випадків оцінюють по кількості теплоти, що виділяється при повному згоранні одного моля газ (кДж/моль).

Теплоту згорання визначають не лише теоретично, але і дослідно, спалюючи певну кількість палива в спеціальних приладах – калориметрах. Теплоту згорання оцінюють по підвищенню температури води в калориметрі. Результати, отримані цим методом, близькі до значень, розрахованих по елементарному складу палива.

При спалюванні однакових мас різних видів палива виділяється різна теплота згорання. Тому для зручності порівняльної оцінки введено поняття *умовного палива*. За одиницю його прийнято паливо, при повному згоранні 1 кг або 1 м$^3$ якого виділяється 29307,6 кДж. Таким паливом є донецьке кам'яне вугілля.

*Горіння* – хімічний процес з'єднання горючої речовини і окислювача. Практично горіння є окисленням палива киснем повітря. В результаті цього процесу виділяється певна кількість теплової енергії і різко підвищується температура.

Процес горіння палива може протікати як при недостатку, так і при надлишку окислювача. Паливо повністю згорає при стехіометричному співвідношенні палива і окислювача, яке відповідає рівнянням хімічних реакцій окислення горючих елементів. Для того, щоб судити про повноту згорання палива, необхідно знати: кількість повітря, теоретично необхідного для горіння палива; дійсну кількість повітря, яка буде потрібною для повного згорання палива; теоретичну температуру горіння; склад продуктів згорання.

Кількість кисню, теоретично необхідна для згорання 1 кг твердого або рідкого палива може бути підрахована на підставі стехіометричних співвідношень для реакцій горіння елементів горючої маси палива. Виходячи з цього, для повного згорання 1 кг палива даного елементарного складу потреба кисню може бути визначена по наступній формулі:

$$Q_T = \frac{2,67\mathrm{C}+8\mathrm{H}+\mathrm{S}-\mathrm{O}}{100}.$$

В цьому випадку передбачається, що кисень, який міститься в паливі, повністю витрачається на горіння. Насправді ж при спалюванні палива підводиться не чистий кисень, а повітря, в якому міститься лише 23,2 % кисню по масі. Тоді насправді, теоретично необхідна кількість повітря в (кг) визначатиметься таким чином:

$$Q_T = \frac{2,67\mathrm{C}+8\mathrm{H}+\mathrm{S}-\mathrm{O}}{23,2}.$$

Якщо кількість повітря виражають в об'ємних одиницях (м$^3$), то рівняння для його визначення виразиться так:

$$Q_T = \frac{2,67\mathrm{C}+8\mathrm{H}+\mathrm{S}-\mathrm{O}}{23,2 \cdot 1,293} = \frac{2,67\mathrm{C}+8\mathrm{H}+\mathrm{S}-\mathrm{O}}{30}.$$

Проте в реальних умовах неможливо добитися повного згорання палива за наявності лише теоретично необхідної кількості повітря. Тому, для повного згорання палива в двигуни внутрішнього згорання подають декілька більшу кількість повітря, в порівнянні з теоретично розрахованою і називають цю кількість дійсною кількістю повітря.

*Дійсну кількість повітря* при згоранні палива визначають за допомогою спеціальних газових лічильників або по коефіцієнту надлишку повітря $\alpha$.

*Коефіцієнтом надлишку повітря $\alpha$* називається відношення кількості повітря дійсно витраченого на згорання палива $Q_Д$, до кількості повітря теоретично розрахованого необхідного для повного згорання палива $Q_T$

$$\alpha = \frac{Q_Д}{Q_T}.$$

Зменшення коефіцієнта надлишку повітря по відношенню до його оптимального значення приводить до підвищеної витрати палива за рахунок неповного його згорання. При надмірному збільшенні α процес згорання буде менш ефективним із-за втрат на нагрів надлишкового повітря. Температуру, яку набувають газоподібні продукти згорання, називають *температурою горіння палива*.

Процес горіння можна визначати по складу продуктів згорання палива. Так, відсутність в продуктах згорання оксиду вуглецю СО свідчить про повне згорання палива, і навпаки.

Для визначення складу продуктів згорання призначені спеціальні прилади, які дозволяють в контрольованій трубі визначити вміст вуглекислого газу $CO_2$, оксиду вуглецю СО і кисню $O_2$.

Так для карбюраторних двигунів вміст СО не повинно перевищувати 1,5 % по масі від всіх вихлопних газів, на мінімальних обертах холостого ходу, і 2,0 % при підвищеній частоті обертання колінчастого валу. Підвищена частота обертання колінчастого валу вказується в технічних умовах експлуатації для кожного двигуна індивідуально. А в загальному випадку

вона лежить в діапазоні від 2000 хв$^{-1}$ до 0,8 частоти колінчастого валу, при якій двигун розвиває максимальну потужність. Проте під час експлуатації при контрольних перевірках на лінії, допускається вміст СО до 3 % при мінімальній частоті обертання колінчастого валу.

*Димність* дизельних двигунів в експлуатації не повинна перевищувати 40 % у режимі вільного прискорення і 15 % при мінімальній частоті обертання колінчастого валу. Вміст вуглеводнів не повинен перевищувати 1200 об'ємних частин на 1 млн. об'ємних частин повітря для двигунів з числом циліндрів до чотирьох включно, і 3000 об'ємних частин на 1 млн. об'ємних частин повітря для двигунів з числом циліндрів більше чотирьох на мінімальних обертах холостого ходу.

### *1.1.3. Основна сировина для отримання палива і змащувальних масел*

**Нафтова сировина**

Нафта є складною сумішшю різних з'єднань вуглецю з воднем. По елементарному складу вона містить 83 ... 87 % вуглецю; 11 ... 114 % водню; 0,1 ... 1,2 % кисню; 0,02 ... 1,7 % азоту; 0,01 ... 5,5 % сірки. На вигляд нафта масляниста рідина, від темно-коричневого до жовтого кольору. Її щільність складає 0,75 ... 1,3 г/см$^3$.

На підставі досліджень встановлено, що нафта має органічне походження. Вихідними речовинами для утворення нафти були продукти розпаду рослинних і тваринних організмів. Вони розкладалися головним чином під дією бактерій, які, відмираючи, самі входили в органічний залишок, що утворюється. Органічні сполуки, що утворилися в результаті розпаду, накопичувалися в осадових відкладеннях прибережно-морських зон, а також до них додавалися аналогічні речовини, які приносились водними потоками з різних зон. Протягом подальших геологічних періодів при зануренні морського дна і переміщеннях осадових порід органічна речовина, що міститься там, під дією тепла і тиску розпадалася і перетворювалася на газоподібні і рідкі вуглеводні нафти. Таким чином, склад і властивості нафти залежать від характеру вихідної органічної речовини, властивості довколишніх порід і часу утворення.

Основну масу нафти складають вуглеводні трьох головних груп – парафінові, нафтенові та ароматичні.

*Парафінові вуглеводні* складають основну масу нафти, вони стійкі до реакцій розкладання. Ці якості впливають на експлуатаційні властивості палива зокрема (на м'якість роботи, високі протидетонаційні властивості). Проте вони мають низьку температуру застигання, що робить їх присутність в зимових видах палива і змащувальних маслах украй небажаною.

*Нафтенові вуглеводні* більш інертні до окислення в порівнянні з парафіновими. Вони знижують температуру застигання, тому являють собою цінний компонент зимових видів палива і масел. Вміст нафтенових вуглеводнів в нафті коливається в межах від 20 до 30 %, а в масляних фракціях досягає 70 %.

*Ароматичні вуглеводні* мають високу термічну стійкістю до реакцій розкладання. Для цих вуглеводнів характерні вищі значення в'язкості, щільності, температури кипіння. По цих причинах їх присутність підвищує протидетонаційні властивості карбюраторного палива. Через ці ж причини ароматичні вуглеводні небажані в дизельному паливі, оскільки вони викликають збільшення періоду затримки самозаймання, що викликає жорстку роботу дизеля. У нафті міститься від 10 до 50 % ароматичних вуглеводнів.

В процесі термічної обробки нафти утворюються неграничні вуглеводні. Вони легко окислюються і мають схильність до реакцій приєднання і ущільнення, внаслідок чого утворюються смолисто-асфальтові речовини. Це вельми небажано для моторного палива і змащувального масла, а також ця властивість викликає смолоутворення в паливі при зберіганні, особливо в крекінг-бензинах.

Окрім вище названих складових в нафті містяться органічні кислоти. Вони не викликають корозію чорних металів, але з кольоровими металами інтенсивно взаємодіють (особливо з цинком і свинцем).

Смолисто-асфальтові речовини є складними з'єднаннями вуглецю, водню і кисню. Найбільша кількість смолисто-асфальтових речовин міститься у важких фракціях нафти.

Сірчисті з'єднання можуть бути у вільному вигляді або у складі смолисто-асфальтових речовин. Вони бувають активні і нейтральні. Перші вступають в реакцію з металами, і їх наявність в нафтопродуктах недопустима. Другі менш шкідливі, навіть деякі з них підвищують міцність масляної плівки. Для палива всі сірчисті з'єднання небажані, оскільки при згоранні виділяється сірчистий і сірчаний гази, які, вступаючи в реакцію з водою, викликають сильну корозію деталей двигуна.

Азотисті з'єднання, мінеральні домішки, і вода містяться в нафті в невеликих кількостях і практично повністю можуть бути видалені при очищенні і відстоюванні нафтопродуктів.

**Отримання палива і змащувальних масел з нафти**

Основна маса рідкого палива і змащувального масла отримується шляхом прямої перегонки нафти, або при перегонці хімічним способом (крекінг-спосіб).

*Пряма перегонка нафти* є процесом розділення її на окремі фракції, що відрізняються між собою в першу чергу температурою кипіння. Для цього нафту нагрівають, а пари, що утворюються, відбирають і конденсують по частинах. В результаті перегонки отримують паливні дистиляти і залишок, названий мазутом, який надалі може бути використаний для хімічної переробки або для отримання змащувальних масел. Після відгону з мазуту масляних дистилятів в залишку отримують гудрон або напівгудрон. Застосовуючи глибоку обробку гудронів і напівгудронів сірчаною кислотою отримують високов'язкі залишкові змащувальні масла (в основному авіаційні).

**Отримання рідкого палива з ненафтової сировини**

Бурхливий розвиток машинобудування викликав необхідність розширення сировинної бази для отримання рідкого палива і змащувальних масел. Завдяки досягненням науки тепер для отримання рідкого палива можуть служити вугілля, сланці, торф, газоподібні продукти, а також спирти (етиловий і метиловий). Промислова технологія має в своєму розпорядженні наступні основні способи отримання рідкого палива: термічна переробка твердих пальних копалин (із отриманням смол для подальшої перегонки); деструктивна гідрогенізація; синтез газів.

**Термічна переробка**. При такій переробці тверде паливо нагрівають без доступу повітря до температури 500 ... 550°С. Кінцевим продуктом є напівкокс, смола і гази. Отриману смолу піддають фракційній перегонці як нафту. При цьому отримують бензину 18 … 22 %, гасу 20 ... 25 % і мазуту 50 ... 60 %. Останній – використовують як сировину для крекінг-процесу.

**Деструктивна гідрогенізація** полягає в розщеплюванні вихідної сировини і гідруванні з метою приєднання водню для отримання суміші вуглеводнів. Процес відбувається таким чином. Вихідну сировину подрібнюють в порошок, а потім змішують із смолою або залишком нафти. Отриману пасту вводять в реактор, де знаходиться водень і певні каталізатори. При температурі 480 ... 500°С і тиску 20 ... 30 МПа пасту насичують воднем, і вона зріджується. І далі отриману рідку масу направляють на фракційну перегонку. При гідрогенізації вугілля вихід бензину доходить до 60 %, газу до 30 %.

**Синтез газів** заснований на отриманні вуглеводнів шляхом взаємодії оксиду вуглецю СО з воднем, при підвищеному тиску у присутності каталізатора. В результаті синтезу газів виходить бензин і конденсатне масло. Вихід бензину складає 40 … 45 %, дизельного палива 15 … 20 % і важкої фракції 10 … 17 %.

**Спирти** – етиловий і метиловий можуть служити замінниками бензину. Вони мають високе октанове число (90 – 94), мають більшу, ніж в бензину, приховану теплоту випару, що знижує теплову напруженість деталей двигуна, але одночасно утрудняє пуск двигуна особливо в холодну погоду. Через меншу теплопровідність спиртів їх витрата збільшується, проте висока повнота згоряння обумовлює значно менше виділення оксиду азоту і нагаровідкладення. Спирти можуть застосовуватися у вигляді добавок до бензинів. При дослідній експлуатації автомобілів на бензинометанольної суміші, що містить 3 . 5 % метилового спирту, економія бензину склала 1,5 … 3 %.

**Отримання синтетичних масел**. Основну масу змащувальних масел отримують шляхом перегонки нафтового мазуту, проте, для сучасних машин потрібні масла вищої якості із заздалегідь заданими експлуатаційними властивостями. Такі масла називаються синтетичними або напівсинтетичними, їх отримують шляхом синтезування певних груп вуглеводнів з введенням ряду спеціалізованих з'єднань.

Розрізняють дві групи синтетичних масел. Одні з них мають стійкість до дії високих температур, низьку температуру застигання, і хороші

антикорозійні властивості. В той же час змащуюча здатність у них в порівнянні з нафтовими дещо гірше. Вони називаються полісілоксанові масла.

Іншою групою синтетичних масел, є поліалкиленглюколі, це продукт конденсації двоатомних спиртів. Ці масла не утворюють відкладень на нагрітих деталях двигуна, мають хороші змащуючі якості та характеристики в'язкості, а також низьку температуру застигання. Використання таких масел обмежене їх високою вартістю.

**Способи очищення палива**. Методи очищення підрозділяються на *хімічні*, при яких небажані з'єднання палива вступають в хімічні реакції з реагентом, і *фізичні* – при яких паливо очищають шляхом розчинення небажаних з'єднань або абсорбцією.

До хімічних способів очищення відноситься очищення сірчанокислотне $H_2SO_4$, лужне NaOH, гідрогенізаційне.

До фізичних – очищення селективними (вибірковими) розчинниками і різними абсорбентами – вони також виступають як каталізатори неграничних вуглеводнів, викликаючи реакції полімеризації.

**Способи очищення змащувальних масел.** Масляні дистиляти після перегонки мазуту містять цілий ряд небажаних речовин, таких, як смолисто-асфальтові, органічні кислоти, вуглеводні, що легко окислюються і полімеризуються. Ці речовини дуже сильно знижують якість масел.

Найширше застосовуються наступні способи очищення масляних дистилятів: кислотно-лужний, кислотно-контактний, селективний, а також деасфальтизація і депарафінізація.

Депарафінізація проводиться для масляних дистилятів, що отримуються з парафінистої нафти. При цьому процесі з масла удаляються вуглеводні, схильні до кристалізації при пониженні температури.

Деасфальтизація застосовується для масел з високим вмістом смолисто-асфальтових речовин, що утрудняють сірчанокислотне або селективне очищення. Після деасфальтизації масляний дистилят йде на основне очищення. При деасфальтизації використовують спеціальні розчинники, які перетворюють смолисто-асфальтові речовини в осад, після чого цей осад удаляється механічним шляхом.

### *1.1.4. Методи переробки палив*

Методи переробки палив залежать від його агрегатного стану і походження, а також від призначення отримуваних продуктів. Відомі фізичні і хімічні методи переробки. Фізичні методи використовують при переробці рідкого і газоподібного палива. До них відносяться перегонка, ректифікація, адсорбція, десорбція; кристалізація і др.

До хімічних методів відносяться методи пірогенетичної переробки палива, при якій фізичні і хімічні процеси протікають при високій температурі. Пірогенетична переробка палива включає піроліз, гідрування, газифікацію і крекінг. На рис 1.1 приведена схема переробки палива.

Суха перегонка палива полягає в нагріванні палива без доступу

повітря. Цьому вигляду переробки можуть піддаватися тверде (вугілля, торф, деревина, сланці) і рідке паливо (нафта).

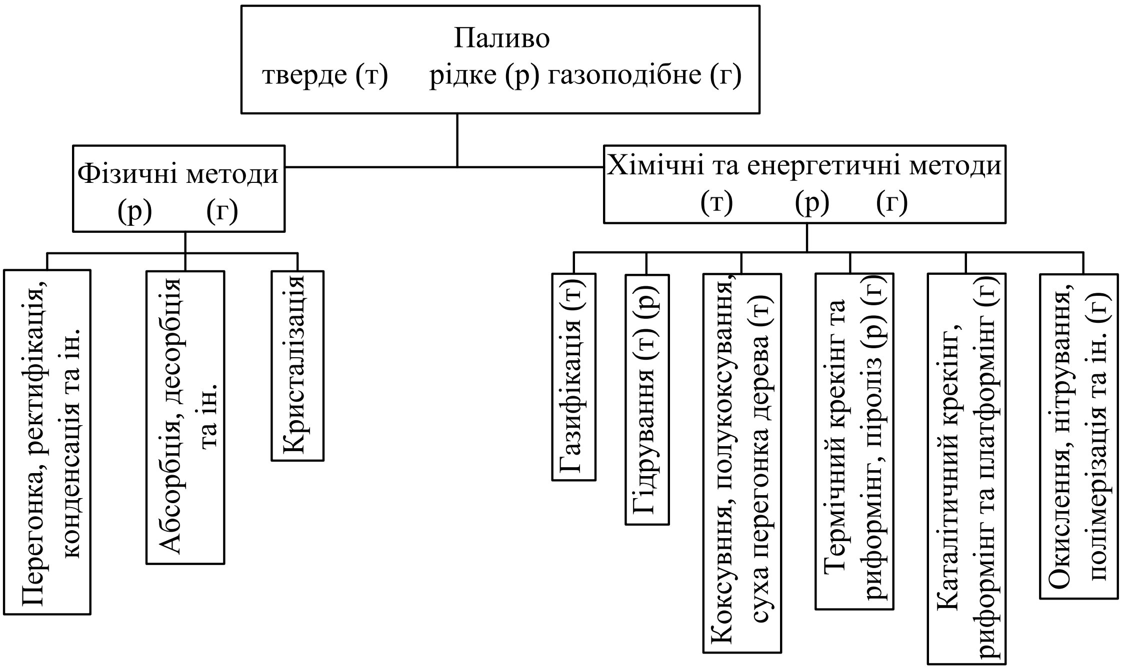



Рис. 1.1. Схема переробки палив

В результаті протікання складних фізико-хімічних процесів органічна частина палива перетворюється зрештою на твердий продукт (кокс, напівкокс, деревне вугілля) і леткі продукти, що складаються з суміші газів і пари рідких продуктів.

Піроліз одного і того ж вигляду сировини може проводитися при різних температурах. Так, кам'яне вугілля залежно від призначення отримуваних продуктів може перероблятися при середніх (500–600ºС) і високих (1050°С) температурах. Перший з цих процесів називається напів*коксування*, а другий – *коксуванням*.

*Крекінг* – процес високотемпературної обробки палива, при якому відбуваються глибокі зміни в будові молекул вихідної сировини.

Термін «крекінг» походить від англійського слова *to creak*, що означає розколювати, розщеплювати, тобто під крекінгом розуміють розщеплювання вихідних молекул на дрібніші. Але при крекінгу разом з розпадом молекул відбуваються вторинні процеси утворення нових молекул і речовин.

*Гідрування* і *гідрогенізація* палива здійснюються з метою отримання продуктів багатших воднем. Ці процеси проводяться при високих температурах і тисках у присутності каталізатора і водню. В цьому випадку поєднують розкладання палива при нагріванні (деструкція) з взаємодією продуктів розкладання палива з воднем під тиском.

*Газифікація палива* – процес перетворення органічної частини палива в горючі гази шляхом часткового її окислення. В процесі газифікації малоцінне паливо перетворюється на газоподібне, таке, що є беззольним, транспортабельним паливом і сировиною для хімічної промисловості. Проте

останніми роками значення генераторних газів знижується у зв'язку із збільшенням видобутку природного і попутного газів. Однак запаси природного газу невеликі, а запаси вугілля величезні, тому є всі підстави чекати, що в недалекому майбутньому роль газифікації твердого палива знов зростатиме.

## 1.2. Загальні фізико-хімічні показники нафтопродуктів

Для надійної і довговічної роботи систем і механізмів змащувально-паливні матеріали повинні відповідати вимогам ГОСТ. При цьому основним критерієм що характеризує якість змащувально-паливних матеріалів є фізико-хімічні властивості. Розглянемо основні з них.

***Щільність*** – це маса речовини, що міститься в одиниці об'єму. Розрізняють абсолютну і відносну щільність.

*Абсолютна щільність* визначається як:

$$\rho = \frac{m}{W},$$

де $\rho$ – щільність, кг/м$^3$; $m$ – маса речовини, кг; $W$ – об'єм, м$^3$.

Щільність має значення при визначенні вагової кількості палива в резервуарах. Щільність всякої рідини, у тому числі і палива, змінюється із зміною температури. Для більшості нафтопродуктів щільність зменшується із збільшенням температури і збільшується із зменшенням температури.

На практиці часто мають справу з безрозмірною величиною – відносною щільністю. *Відносною щільністю* нафтопродукту називається відношення його маси при температурі визначення до маси води при температурі 4°С, узятою в тому ж об'ємі, оскільки маса 1 л води при 4°С точно рівна 1 кг. Відносна щільність (питома вага) позначається як $\rho_4^{20}$. Наприклад, якщо 1 л бензина при 20°С важить 730 г, а 1 л води при 4°С важить 1000 г, то відносна щільність бензину буде рівна:

$$\rho_4^{20} = \frac{730}{1000} = 0,730.$$

Відносну щільність нафтопродукту $\rho_4^{20}$ прийнято виражати величиною, що відноситься до нормальної температури (+20°С), при якій значення щільності регламентуються державним стандартом. У паспортах, що характеризують якість нафтопродукту, щільність також вказується при температурі +20°С . Якщо відома щільність $\rho_4^{t}$ при іншій температурі, то по її значенню можна обчислити щільність +20°С (тобто привести фактичну щільність до стандартних умов) по формулі

$$\rho_4^{20} = \rho_4^{t} + \gamma\ \ t - 20\ \ ,$$

де γ – середня температурна поправка щільності, величина, яка береться залежно від величини щільності, що заміряється $\rho_4^{t}$ по табл. 1.3.

Таблиця 1.3. Температурні поправки до щільності нафтопродуктів

| Щільність, г/см$^3$ | t поправка на 1°C | Щільність, г/см$^3$ | t поправка на 1°C |
|---|---|---|---|
| 0,6900 ... 0,6999 | 0,000910 | 0,8500 ... 0,8599 | 0,000699 |
| 0,7000 ... 0,7099 | 0,000897 | 0,8600 ... 0,8699 | 0,000686 |
| 0,7100 ... 0,7199 | 0,000884 | 0,8700 ... 0,8799 | 0,000673 |
| 0,7200 ... 0,7299 | 0,000870 | 0,8800 ... 0,8899 | 0,000660 |
| 0,7300 ... 0,7399 | 0,000857 | 0,8900 ... 0,8999 | 0,000647 |
| 0,7400 ... 0,7499 | 0,000844 | 0,9000 ... 0,9099 | 0,000633 |
| 0,7500 ... 0,7599 | 0,000831 | 0,9100 ... 0,9199 | 0,000620 |
| 0,7600 ... 0,7699 | 0,000818 | 0,9200 ... 0,9299 | 0,000607 |
| 0,7700 ... 0,7799 | 0,000805 | 0,9300 ... 0,9399 | 0,000594 |
| 0,7800 ... 0,7899 | 0,000792 | 0,9400 ... 0,9499 | 0,000581 |

Розглядаючи щільність як вагову, за об'ємом $V_t$ і щільність $\rho_4^t$ (заміряних при одній і тій же температурі $t$) знаходиться вага палива при заміряній температурі

$$G_t = V_t \cdot \rho_4^t.$$

При підвищенні температури об'єм нафтопродуктів збільшується і визначається по формулі

$$V_2 = V_1(1 + \Delta t \beta),$$

де $V_2$ – об'єм нафтопродукту при підвищенні температури на 1°C; $V_1$ – первинний об'єм нафтопродукту; $\Delta t$ – різниця температур; $\beta$ – коефіцієнт об'ємного розширення нафтопродукту (таблиця 1.4.).

Таблиця 1.4. Коефіцієнти об'ємного розширення нафтопродуктів залежно від щільності при +20°C на 1°C

| Щільність, г/см$^3$ | $\beta$ | Щільність, г/см$^3$ | $\beta$ |
|---|---|---|---|
| 0,700 ... 0,710 | 0,00127 | 0,800 ... 0,810 | 0,00095 |
| 0,710 ... 0,720 | 0,00123 | 0,800 ... 0,810 | 0,00092 |
| 0,720 ... 0,730 | 0,00120 | 0,800 ... 0,810 | 0,00089 |
| 0,730 ... 0,740 | 0,00116 | 0,800 ... 0,810 | 0,00087 |
| | | | Продовження таблиці 1.4 |
| 0,740 ... 0,750 | 0,00113 | 0,800 ... 0,810 | 0,00084 |
| 0,750 ... 0,760 | 0,00110 | 0,800 ... 0,810 | 0,00082 |
| 0,760 ... 0,770 | 0,00107 | 0,800 ... 0,810 | 0,00079 |
| 0,770 ... 0,780 | 0,00104 | 0,800 ... 0,810 | 0,00077 |
| 0,790 ... 0,80 | 0,00098 | 0,800 ... 0,810 | 0,00072 |

Найбільш поширеними методами виміру щільності є ареометричний, пікнометричний і метод гідростатичного зважування. Останнім часом успішно розвиваються автоматичні методи: вібраційні, ультразвукові, радіоізотопні, гідростатичні

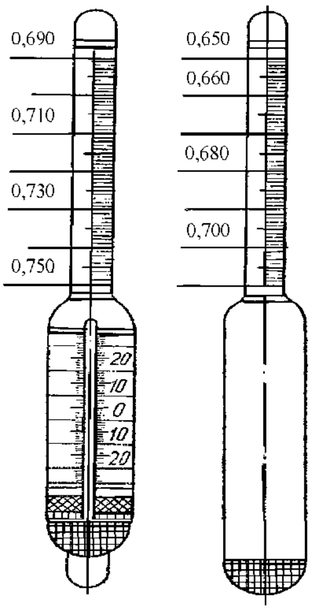



Рис. 1.2. Ареометр (нафтоденсиметр)

Ареометричний метод заснований на використанні даних ареометра (нафтоденсиметра), який є скляним циліндровим корпусом, що закінчується у верхній частині запаяним стержнем з поміщеним усередині градуювальною шкалою щільності (рис. 1.2). Нижня частина баластної камери заповнена баластом постійної ваги (дріб або висікання). Зазвичай в нижню частину ареометра упаюється термометр з ціною ділення 1°С, що дозволяє одночасно з виміром щільності визначати і температуру нафтопродукту.

Використання ареометрів засноване на законі Архімеда, згідно якому на тіло, занурене в рідину, діє виштовхуюча сила, направлена вертикально вгору і рівна вазі витисненої рідини в об'ємі зануреної частини ареометра.

Пікнометр є скляною колбою з високим вузьким горлом, на якій є риса, вказуюча об'єм пікнометра, наприклад, 20 мл. Пікнометрічний метод заснований на визначенні відносної щільності – відношення маси випробовуваного нафтопродукту до маси води, узятої в тому ж об'ємі і при тій же температурі. Щільність нафтопродуктів з використанням цього методу визначають з точністю до четвертого знаку після коми. Використовуючи для зважування аналітичні ваги з погрішністю не більше 0,0002 г. Методика визначення щільності нафтопродуктів пікнометричним методом викладена в ГОСТ 3900-85.

При визначенні щільності методом гідростатичного зважування в судину з досліджуваним нафтопродуктом занурюють поплавець (маса і об'єм якого відомі) і врівноважують ваги гирями – рейтерами (ваги Мора – Вестфаля). Метод виміру щільності гідростатичним зважуванням також заснований на законі Архімеда.

Для оперативного виміру реальної щільності і температури світлих нафтопродуктів безпосередньо в резервуарі на необхідній глибині, без відбору проб застосовуються портативні щільноміри Densimeter 921 та Density Meter DM-230, розроблені фірмою "LEMIS". Щільномір складається з

комбінованого датчика щільності, температури і електронного перетворювача, сполучених між собою кабелем-тросом з роз'ємом на корпусі перетворювача. Результати вимірів щільності і температури виводяться на рідкокристалічний дисплей. Щільномір виконаний у вибухозахищеному виконанні. Діапазон виміру щільності 650 ... 1070 кг/м$^3$; температури – 20 ... +50°C.

***В'язкість*** – властивість часток рідини чинити опір взаємному переміщенню під дією зовнішньої сили. Розрізняють динамічну і кінематичну в'язкість. У практичних умовах більше цікавить кінематична в'язкість, яка дорівнює відношенню динамічної в'язкості до щільності:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}$$

В'язкість рідини визначається в капілярних віскозиметрах і вимірюється в стоксах (*Ст*), розмірність якого мм$^2$/с.

Кінематична в'язкість нафтопродуктів визначається по ГОСТ 33-82 у капілярних віскозиметрах ВПЖ-1, ВПЖ-2 і Пінкевіча (рис. 1.3). В'язкість прозорих рідин при позитивних температурах знаходять за допомогою віскозиметрів ВПЖ-1. Віскозиметри ВПЖ-2 і Пінкевіча застосовують для різних температур і рідин. Кінематична в'язкість палива, призначеного для використання у високооборотних дизелях, нормується при 20°С, низькооборотних – при 50°С, моторних масел – при 100°С.

Визначення кінематичної в'язкості в капілярному віскозиметрі засноване на тому, що в'язкість рідини прямо пропорційна часу виділення її через капіляр, що забезпечує ламінарність потоку.

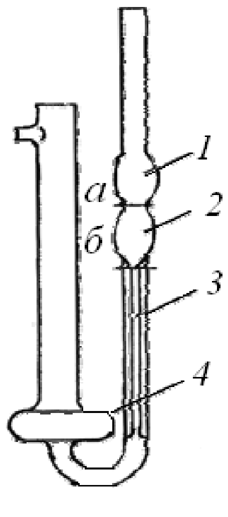



Рис. 1.3. Капілярний віскозиметр Пінкевіча:
*1, 2, 4* – розширення; *3* – капіляр

Віскозиметр Пінкевіча складається з трубок, що розрізняються діаметром. Для кожного віскозиметра вказується його постійна С, яка є відношенням в'язкості калібрувальної рідини $\nu_{20}^{\text{к}}$ при 20°С до часу

протікання $\tau_{20}^{К}$ цієї рідини під дією власної ваги також при 20°С из об'єму 2 від мітки а до мітки б через капіляр 3 в розширення 4 (рис. 1.3).

$$C = \frac{v_{20}^{К}}{\tau_{20}^{К}}.$$

В'язкість нафтопродукту при температурі t°С знаходиться по формулі:

$$v = C \cdot \tau_t ,$$

де *С* – постійна віскозиметра; $\tau_t$ – час, за який нафтопродукт перетікає від мітки *а* до мітки *б*, с.

### 1.3. Вплив фізико-хімічних властивостей палива на процес утворення сумішей

Одна з найважливіших вимог до якості дизельного палива – легка прокачка при різних температурах довкілля. Ця якість визначається в'язкістю і температурою застигання палива. В'язкість дизельного палива залежить від температури і залежність приведена в таблицю 1.5.

Таблиця 1.5. Залежність в'язкості палива від температури

| Дизельне паливо | Кінематична в'язкість, мм$^2$/с, при температурі, °С | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 20 | 0 | - 10 | - 20 |
| Літнє | 6,36 | 12,94 | 20,59 | 50,92 |
| Зимове | 4,26 | 8,36 | 12,43 | 20,6 |

При підвищенні в'язкості дизельне паливо гірше проходить через паливні фільтри, що сприяє зниженню подачі палива і падінню потужності.

Розпилювання палива погіршується з підвищенням в'язкості за рахунок утворення крупних крапель, хоча збільшується глибина їх проникнення в середовище стислого повітря. При малій в'язкості процес утворення сумішей також погіршується із-за зниження швидкості проникнення крапель палива в камеру згорання, внаслідок чого топливоповітряна суміш неоднорідна. Оптимальна в'язкість дизельного палива з точки зору розпилювання і прокачки – 3 ... 8 мм$^2$/с при 2°С. Оскільки для приладів системи живлення дизельне паливо служить одночасно змащуючою рідиною, то використання палива з в'язкістю менше вказаних значень недопустимо. Інакше зростає знос плунжерных пар, а також знизиться коефіцієнт подачі палива в камеру згорання із-за збільшення витоків палива через зазори прецизійних пар. При підвищенні в'язкості з 3 до 8 мм$^2$/с коефіцієнт подачі палива збільшується на 15 ...16 %.

На в'язкість також впливає і тиск: з підвищенням тиску в'язкість палива зростає.

**Вміст води у нафтопродуктах.** Вода в нафтопродуктах може знаходитися у вільному, емульсивному і розчиненому станах (гігроскопічному). Наявність води в паливі недопустима, оскільки при низьких температурах утворюються кристали льоду, здатні порушити подачу

палива в двигун. Крім того, вода є однією з причин корозії паливних агрегатів. Вода практично не змішується з нафтовими продуктами і в наслідок великої її щільності завжди осідає на дно ємкості. Кількість води в розчиненому стані залежить від хімічного і фракційного складу палива і вологості довколишнього повітря.

Якісне (візуальне) визначення вмісту води в бензинах можливо лише за наявності крапельок розміром більше 40 ... 50 мкм.

Кількісне визначення вмісту гігроскопічної води в паливі засноване на взаємодії гідриду кальцію з водою і вимірі об'єму водню, що виділився при цьому

$$CaH_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + 2H_2.$$

Механічні домішки можна визначати якісно, заливаючи паливо в скляний циліндр діаметром 40 ... 55 мм і візуально спостерігаючи за зваженими частками, що осіли на дно.

Кількісно-ваговим способом механічні домішки визначають фільтрацією 100 г палива через беззольний фільтр. Вміст механічних домішок обчислюють за формулою

$$Q = \frac{m_1 - m_2}{m_3} \cdot 100\ \%,$$

де $Q$ – кількість механічних домішок, г на 100 г зразка; $m_1$ – маса фільтру з механічними домішками, г; $m_2$ – маса чистого фільтру, г; $m_3$ – маса досліджуваного палива г.

## 1.4. Експлуатаційні властивості та характеристики паливних матеріалів

### *1.4.1. Загальні експлуатаційні властивості палива для карбюраторних двигунів*

Карбюраторний двигун – це різновид двигунів внутрішнього згорання, який є пристроєм, в якому хімічна енергія палива при згоранні перетвориться спочатку в теплову енергію, а потім в механічну роботу. До цього типа відносяться поршневі і реактивні двигуни і газові турбіни. На автомобілях і тракторах в основному використовуються поршневі двигуни.

В поршневих двигунах на корисну роботу перетворюється 20 ... 40 % теплоти, а інша кількість теплоти розтрачується. Основними складовими втрат є: нагрів деталей двигуна і рідини, що охолоджує; віднесення теплоти з відпрацьованими газами в атмосферу; неякісне згорання палива. У зв'язку з цим робота по підвищенню економічності поршневих Д.В.З. проводяться в наступних напрямах: удосконалення конструкції самого двигуна і режиму його експлуатації; дослідження нових видів палива.

Тому одним з важливих чинників, від якого залежать техніко-економічні показники двигуна є якість палива. Паливо повинне мати певні властивості та характеристики і відповідати наступним вимогам:

- Мати високу теплоту згорання.

- Мати хороші властивості при утворенні сумішей, що зумовлює легкий пуск двигуна, плавний перехід з одного режиму роботи на інший і стійку роботу двигуна при експлуатації в різних кліматичних умовах.
- Не детонувати на всіх експлуатаційних режимах.
- Не утворювати нагаровідкладень, що приводять до перегріву і підвищеного зносу двигуна.
- Не викликати корозію деталей як при безпосередньому контакті з ним, так і від продуктів згорання, що утворюються.
- Бути стабільним при транспортуванні і зберіганні, тобто не змінювати своїх первинних властивостей.
- Мати низьку температуру застигання, аби забезпечувати хорошу перекачку при низьких температурах довколишнього повітря.
- Не мати шкідливої дії на людину і довкілля.

Умови горіння палива в карбюраторному двигуні. Робочий процес в карбюраторному двигуні складається з чотирьох тактів. При першому такті (всмоктування) робоча суміш потрапляє в камеру згорання циліндра.

При другому такті (стискування) залежно від міри стискування є тиск в камері згорання підвищується до 1 … 1,2 МПа, а температура суміші зростає до 260 … 370°С.

При третьому такті (робочий хід) приготована суміш запалюється від свічки запалення. Теплота, що виділилася, за рахунок розширення газів, перетвориться в механічну роботу.

При четвертому такті (випуск) продукти згорання палива у вигляді газів видаляються з циліндра в атмосферу. Після цього весь робочий процес в двигуні повторюється.

**Теплота згорання.** Кількість теплоти, що виділяється при згоранні паливно-повітряної суміші, залежить від теплоти згорання палива і складу суміші. Чим вище теплота згорання, тим менше витрат палива на одиницю потужності. Теплота згорання паливно-повітряної суміші підраховується по формулі

$$Q_{Т.С.} = \frac{Q_Н \cdot \eta_{П.С}}{1 + \alpha \cdot L_{Т.В.}},$$

де $Q_Н$ – нижня питома теплота згорання або робоча – це теплота згорання, яка отримується в практичних умовах; $\eta_{П.С}$ – коефіцієнт повноти згорання палива; $\alpha$ – коефіцієнт надлишку повітря; $L_{Т.В.}$ – теоретична кількість повітря, необхідного для повного згорання 1 кг палива.

Займання паливно-повітряної суміші залежить від її складу і виду палива. Також на займання суміші впливає температура і тиск, із зростанням їх значень межі займистості збільшуються. Розрізняють верхню і нижню межі займистості. За верхню межу прийнятий такий вміст палива в повітрі, при якому подальше збагачення суміші робить її незаймистою. Нижня межа визначається нестачею палива в повітрі, тобто таким станом суміші, при

якому подальше збіднення робить її незаймистою.

Склад горючої суміші оцінюють по коефіцієнту надлишку повітря α, який є відношенням маси повітря $L_Д$ , що дійсно бере участь в процесі згорання, до його теоретично необхідної маси $L_T$ .

$$\alpha = \frac{L_Д}{L_T}.$$

Нормальна робоча суміш визначається при $\alpha$ = 1, або $L_Д = L_T$ . Для згорання 1 кг палива потрібно близько 15 кг повітря. Двигун, що працює на "нормальній" суміші розвиває потужність близьку до максимальної, його питома витрата палива декілька вище мінімального.

***Збіднена робоча суміш.*** На 1 кг палива припадає понад 15 кг, але не більше 16,5 кг повітря. При роботі на збідненій суміші потужність двигуна декілька знижується в наслідку уповільнення швидкості згорання суміші, але економічність підвищується.

***Бідна робоча суміш.*** На 1 кг палива доводиться більше 16,5 кг повітря. Робота двигуна на бідній суміші супроводиться різким падінням потужності і збільшенням питомої витрати палива. Суміш, в якої на 1 кг палива доводиться більше 19,5 кг повітря в циліндрі не запалюється.

***Збагачена робоча суміш.*** На 1 кг палива доводиться менше 15 кг, але не менше 13 кг повітря. В цьому випадку двигун розвиває максимальну потужність унаслідок збільшення швидкості горіння, але економічність його погіршується.

***Багата робоча суміш.*** На 1 кг бензину доводиться менше 13 кг повітря. Робота двигуна на багатій суміші викликає падіння потужності і значно погіршує економічність. Суміш, в якій співвідношення палива і повітря менш ніж 1 до 7,5 в циліндрі не запалюється.

Зовнішньою ознакою роботи карбюраторного двигуна на бідній суміші служать спалахи (постріли) в карбюратор, а на багатій суміші – у випускній трубі.

Повнота згорання палива визначається якістю паливно-повітряної суміші. Воно залежить з одного боку, від конструкції карбюратора і системи, яка подає паливо, з іншого боку від фізико-хімічних властивостей палива. Основна з них випаровуваність, яка характеризується фракційним складом. Фракція – це частина бензину, що википає в певних межах.

Фракційний склад визначають по ГОСТ 2177-82 за допомогою спеціального приладу (рис. 1.4).

Вихідну суміш в колбі 1 нагрівають до кипіння. Пари палива поступають в холодильник 3, де конденсуються і далі у вигляді рідкої фази поступають в мірний циліндр 4. В процесі перегонки фіксують температуру, при якій википає 10, 20, 30 % і так далі досліджуваного палива. Перегонку закінчують, коли після досягнення найвищої температури спостерігається невелике її падіння. За результатами перегонки будують криву фракційного розгону випробовуваного палива (рис. 1.5).

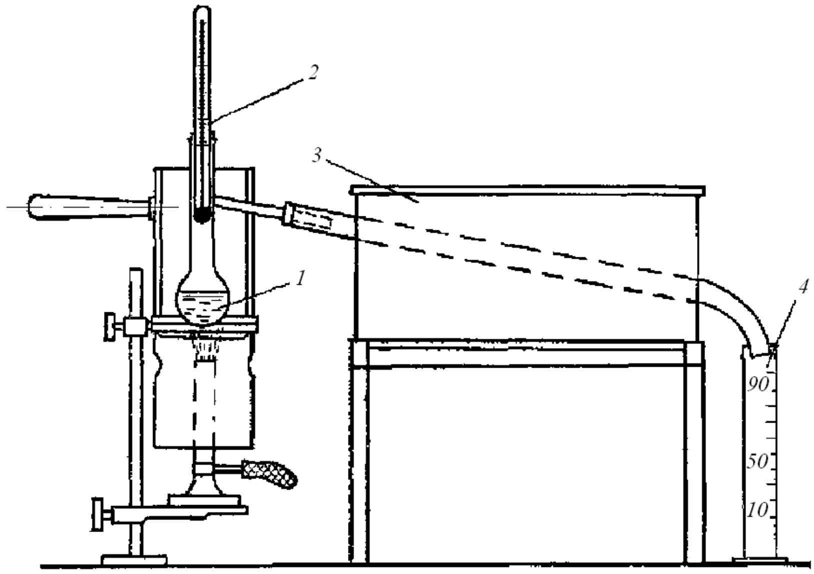



Рис. 1.4. Прилад для визначення фракційного складу палива
*1* – колба; *2* – термометр; *3* – холодильник; *4* – мірний циліндр.

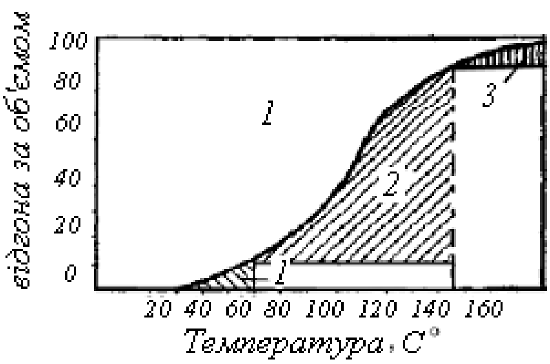



Рис. 1.5. Крива фракційного розгону автомобільного палива
*1* – пускова фракція; *2* – робоча фракція; *3* – кінцеві або хвостові фракції

Перша – пускова фракція, обумовлена википанням 10 % палива, характеризує його пускові якості. Чим нижче температура википання цієї фракції, тим краще для запуску двигуна. Для зимових сортів бензину необхідно аби 10 % палива википало при температурі не вище 55°С, а для літніх – не вище 70°С.

Інша частина бензину, що википає від 10 до 90 % називається робочою фракцією. Температура її випару не має бути вище 160 … 180°С.

Важкі вуглеводні бензину в інтервалі від 90 % википання до кінця кипіння є кінцевими або хвостовими фракціями, які украй небажані в паливі. Наявність цих фракцій приводить до негативних явищ при роботі двигуна: неповному згоранню палива, підвищеному зносу деталей за рахунок змивання мастила з гільз циліндрів і розрідження моторного масла в двигуні, збільшенню нагароутворення.

***Нормальне і детонаційне горіння.*** Розрізняють нормальне і детонаційне горіння палива. При нормальному згоранні робочої суміші, її частини запалюються поступово і згорання відбувається повне. Швидкість

поширення полум'я при такому згоранні складає 25 … 40 м/с, і швидкість поширення полум'я можна регулювати збідненням або збагаченням робочої суміші.

При нормальному горінні в циліндрі тиск наростає плавно, але в результаті підвищення температури і тиску може початися детонаційне горіння або вибухове. При цьому швидкість горіння наростає стрибкоподібно і досягає 1500 ... 2500 м/с. В результаті виникають вібрації та з'являється характерний металевий стук.

В результаті вибухового горіння частина палива не встигає повністю згоріти, що зовні супроводиться появою димного вихлопу. Вибухове горіння приводить до перегріву деталей двигуна, при цьому двигун працює неврівноважено, із-за перегріву прогорають поршні і клапани, пригорають поршневі кільця, різко підвищується знос цилиндропоршневої та кривошипно-шатунової групи.

***Вплив конструктивних і експлутаційних чинників, складу палива на процес горіння.*** На характер згорання палива впливають наступні конструктивні чинники: міра стискування, форма камери згорання, розташування і кількість іскрових свічок, матеріал поршнів, голівки блоку і гільз.

Одним з шляхів підвищення економічності двигуна, і в той же час зниження його питомої маси, збільшення літрової потужності є підвищення міри стискування $\varepsilon$.

Проте безмежно підвищувати міру стискування не можна, граничне її значення рівне 10 … 12 од. Подальше збільшення $\varepsilon$ приведе до зростання вартості двигуна, потрібне паливо з вищим октановим числом, а це викликає значне збільшення тиску і температури в кінці такту стискування, що сприяє самозайманню палива.

Іншим способом підвищення потужності і економічності двигуна є вживання надува. Проте, із-за різкого підвищення тиску і температури робочої суміші потрібне паливо з вищою детонаційною стійкістю.

Зменшити детонацію можна зниженням температури робочої суміші, що досягається інтенсивнішим охолоджуванням. Цьому сприяє досконаліша конструкція камери згорання, використання металу з більшою теплопровідністю.

На характер згорання робить вплив також і діаметр поршня, місце розташування і число іскрових свічок. Так, збільшення діаметру циліндра або використання лише одній свічки, зростає час згорання робочої суміші, а в незгорілій її частині різко підвищується тиск, що збільшує виникнення детонації.

В якості експлуатаційних чинників, що впливають на процес згорання робочої суміші, слід зазначити:

- кут випередження запалення;
- коефіцієнт надлишку повітря;
- нагароутворення в камері згорання;
- частота обертання колінчастого валу.

Одним з головних чинників, що впливають на згорання робочої суміші є якість використовуваного палива, яке характеризується *детонаційними властивостями*.

Для дослідження детонаційної стійкості бензину застосовується метод порівняння випробовуваного бензину з детонаційною стійкістю еталонного палива. Це паливо є сумішшю двох вуглеводнів – ізооктану і гептану. Висока детонаційна стійкість ізооктану оцінюється 100 од., а низька гептану – 0 од., і показником детонаційної стійкості бензинів є октанове число.

Октановим числом називається величина чисельно рівна процентному вмісту (за об'ємом) ізооктану в суміші з гептаном. Якщо октанове число палива дорівнює 76, то це означає, що детонаційна стійкість цього палива така ж, як в суміші, що складається з 76 % ізооктану і 24 % гептану.

Існує два методи визначення октанового числа палива – *моторний* і *дослідницький*.

*Моторний метод* визначення октанового числа палива полягає в наступному. Встановлюють нормальний режим роботи одноциліндрового двигуна із змінною мірою стискування на випробовуваному паливі. Далі, змінюючи міру стискування, добиваються появи інтенсивної детонації. Потім підбирають таку еталонну суміш ізооктану з гептаном, яка за тих же умов роботи двигуна, буде також стійко детонувати. І по співвідношенню ізооктану і гептану дають висновок про випробовуване паливо.

*Дослідницький метод* полягає в менш жорсткому режимі роботи лабораторного двигуна на випробовуваному паливі. Тому октанове число по дослідницькому методу декілька вище, ніж октанове число, визначене по моторному методу.

Аналіз "октанового числа" в процесі експлуатації показує, що дослідницький метод краще характеризує властивості бензину при роботі двигуна в умовах заміської їзди, а моторний метод – у важких дорожніх умовах. Якщо октанове число було визначене дослідницьким методом, то в марці бензину ставиться індекс "І", наприклад автомобільний бензин АІ-93, а при моторному методі бензин матиме позначення А-76.

Збільшення октанового числа бензину можливе по ряду напрямів:

– підбір відповідної нафтової сировини;

– вдосконалення технології переробки і очищення бензину.

Але найбільш ефективним і економічним способом підвищення детонаційних властивостей є додавання до бензинів антидетонаторів. Як антидетонатори застосовується тетраетилсвинець, що є густою, маслянистою безбарвною рідиною з щільністю $\rho$ = 1,66, температурою кипіння 200°С, що добре розчиняється в органічних речовинах (вуглеводнях, спиртах) і не розчиняється у воді. ТЕС – отруйна речовина, тому при поводженні з нею, і етильованим бензином необхідно використовувати запобіжні засоби.

Недоліком ТЕС є те, що свинець, який знаходиться в нім, з камери згорання видаляються не повністю, що приводить до того, що камера згорання освинцьовується. З метою зменшення цього явища до ТЕС додають бромисті і хромисті з'єднання.

У сучасних двигунах застосовують іншу органічну сполуку свинцю – тетраметилсвинець (ТМС), який ефективніший в порівнянні з ТЕС. Це пояснюється тим, що у форсованих двигунах температурний режим досить високий, а ТЕС розкладається дуже рано, оскільки він не дуже термічно стійкий, і у зв'язку з цим частина речовини витрачається непродуктивно, а ТМС у відмінності від ТЕС більш термічно стійкий.

У склад і ТЕС і ТМС входять фарбники, тому всі етильовані бензини мають забарвлення у відмінності від неетильованих. У таблиці 1.6 приведений склад етилових рідин для виробництва етильованих бензинів, а по таблиці 1.7 можна спостерігати збільшення октанового числа бензину при додаванні в нього ТЕС.

Таблиця 1.6. Склад етилових рідин

| Компоненти | Вміст компонентів в етиловій рідині, % | | |
|---|---|---|---|
| | Р-9 | 1-ТС | П-2 |
| Тетроетілсвинець, не менше | 54 | 58 | 55 |
| Виносителі свинцю: | | | |
| 1 бромистий етил | 33 | - | - |
| 2 діброменат | - | 36 | - |
| 3 дібромпропан | 6,8 | - | 34,4 |
| 4 хлорнафталін | 6,8 | - | 5,5 |
| Антиокислювач н- гідрооксідіфеніламин | 0,02 ... 0,03 | 0,02 ... 0,03 | 0,02 ...0,03 |
| Фарбник, г/кг | 0,4 | 0,503 | 0,502 |
| Наповнювач – бензин Б-70 | до 100 % | | |
| Щільність етилової рідини при 20°С, г/см$^3$ | 1,47 ... 1,51 | | |

Одним з шляхів отримання нового вигляду палива є використання як моторного палива водно-бензинової емульсії. При цьому знижується теплонапруженість без зниження ККД двигуна, зменшення концентрації шкідливих вихлопних газів. Впровадження стримується із-за нестабільності такого палива, не вивчений вплив води на знос, корозію, утворення нагаровідкладень і утворенню коксу на поршневих кільцях.

Таблиця 1.7. Залежність між вмістом ТЕС в ізооктані і октановим числом

| Вміст ТЕС в ізооктані, г/кг | Октанове число |
|---|---|
| 0,0000 | 100 |
| 0,0474 | 101 |
| 0,1011 | 102 |
| 0,1584 | 103 |
| 0,2214 | 104 |

| | |
|---|---|
| 0,2214 | 105 |
| 0,3800 | 106 |
| 0,4680 | 107 |
| 0,5640 | 108 |
| 0,6785 | 109 |
| 0,8123 | 110 |

Проводилися дослідження з вмістом води від 10 до 40 %, виявлено, що оптимальним вважається 20 ... 25 %, що дозволило замінити бензин А-80 на А-76, але при цьому економії бензину не спостерігалося.

### *1.4.2. Основні характеристики автомобільних бензинів*

Цей вид палива використовують в поршневих двигунах з іскровим запаленням, встановлених на наземній техніці. Виготовляють їх з продуктів прямої перегонки нафти, каталітичного риформінга, каталітичного і термічного крекінгу, алкілювання з додаванням ароматичних вуглеводнів. Перспективними компонентами автомобільних бензинів є продукти гідрокрекінгу.

Для підвищення детонаційної стійкості вводять етилову рідину. Окрім етилової рідини, де компонентом, що підвищує октанове число, є тетраетилсвинець (ТЕС), для підвищення детонаційної стійкості застосовують також тетраметилсвинець (ТМС) і метил-тетра-бутиловий ефір (МТБЕ). Останній використовувати найдоцільніше, оскільки в процесі згорання бензину не утворюються токсичні гази, що містять свинець. Як високооктановий компонент автомобільних бензинів можливе використання метилового спирту.

Бензини всіх марок можуть бути і неетильованими. Необхідну детонаційну стійкість у них отримують добавкою високооктанових компонентів. Експлуатаційні властивості автомобільних бензинів визначаються їх детонаційною стійкістю (основний показник), фракційним складом, хімічною і фізичною стабільністю.

Основні показники якості вітчизняних автомобільних бензинів представлені в табл. 1.8-1.9.

Таблиця 1.8. Основні показники якості низькооктанових вітчизняних автомобільних бензинів

| Показники | ГОСТ-2084 | | |
|---|---|---|---|
| | А-72 | А-76 | А-80 |
| Октанове число, не менше: | 72 | 76 | 80 |
| Вміст свинцю в бензині, г/кг не більш | не містить | 0,24 | 0,15 |
| Фракційний склад:<br>літнього / зимового | | | |
| 1. температура початку | 35 | 35 | 35 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| перегонки, °С, не нижче | | | |
| 2. 10 % переганяється при температурі, °С, не вище | 70/55 | 70/55 | 70 |
| 3. 50 % переганяється при температурі, °С, не вище | 115/100 | 115/100 | 115 |
| 4. 90 % переганяється при температурі, °С, не вище | 180/160 | 180/160 | 180 |
| 5. кінець кипіння, °С, не вище | 195/185 | 195/185 | 205 |
| Вміст (масова доля) сірки %, не більш | 0,12 | 0,10 | 0,05 |
| Колір етильованного бензину | рожевий | жовтий | не забарвлений |

Залежно від умов експлуатації двигунів автомобільні бензини підрозділяються на літні та зимові.

У зимових бензинах більше міститься легких фракцій, які забезпечують легший пуск, прогрів і експлуатацію двигуна в зимових умовах.

Використання бензину нижчої детонаційної стійкості, ніж він вказується в інструкції з експлуатації двигуна, викликає детонаційне згорання палива, яке приводить до збільшення зносу, прогару прокладок голівки циліндрів, зниження потужності і економічності.

Використання бензину з вищим октановим числом також небажано: у технічному відношенні – із-за зростання температури згорання прогорають клапани, поршні, в економічному плані – із-за вищої вартості по відношенню до низькооктанових бензинів.

Частина бензинів марок А-76, АІ-93 випускаються без додавання тетраетилсвинця, що особливо важливе при використанні в густонаселених районах.

Таблиця 1.9. Основні показники якості високооктанових вітчизняних автомобільних бензинів

| Показники | ГОСТ 2084 | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | АІ-91 | АІ-92 | АІ-93 | АІ-95 | АІ-98 |
| Октанове число, не менше: | | | | | |
| по моторному методу | 82,5 | 83 | 85 | - | 89 |
| по дослідницькому методу | 91 | 92 | 93 | 95 | 98 |
| Вміст свинцю в бензині г/кг, не більш | немає | 0,24 | 0,37 | немає | 0,50 |
| Фракційний склад: літнього/ зимового | | | | | |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. температура початку перегонки °С, не нижче | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 |
| 2. 10 % переганяється при температурі, °С, не вище | 70/55 | 70/55 | 70/55 | 70 | 70 |
| 3. 50 % переганяється при температурі, °С, не вище | 115/100 | 115/100 | 115/100 | 115 | 115 |
| 4. 90 % переганяється при температурі, °С, не вище | 115/100 | 115/100 | 115/100 | 115 | 115 |
| 5. кінець кипіння, °С, не вище | 180/160 | 180/160 | 180/160 | 180 | 180 |
| Вміст (масова доля) сірки %, не більш | 0,12 | 0,10 | 0,10 | - | 0,10 |
| Колір етильованого бензину | не забарвлений | жовтий | оранжево-червоний | не забарвлений | синій |

### *1.4.3. Основні характеристики авіаційних бензинів*

Це паливо використовують в поршневих авіаційних двигунах з іскровим запаленням. Воно є сумішшю продуктів прямої перегонки, алкілювання, ізомеризації, ароматизації і інших процесів з додаванням етилової рідині і антиокислювача. Основні вимоги до авіаційних бензинів: достатня детонаційна стійкість на бідній і багатій паливо-повітряній суміші, оптимальний фракційний склад, низька температура кристалізації, невеликий вміст смолистих речовин, кислот і сірчистих з'єднань, високі теплота згорання і стабільність при зберіганні. Основні фізико-хімічні характеристики авіаційних бензинів приведені в таблиці. 1.10.

Таблиця 1.10. Основні характеристики авіаційних бензинів

| Показники | Б-95/130 | Б-91/115 | Б-70 |
|---|---|---|---|
| Вміст тетраетилсвинця, г/кг, не більш | 3,3 | 2,5 | |
| Детонаційна стійкість: | | | |
| октанове число по моторному методу, не менше | 95 | 91 | 70 |
| сортність на багатій суміші, не менше | 130 | 115 | – |
| Фракційний склад: | | | |
| Температура початку кипіння, °С, не нижче | 40 | 40 | 40 |
| 10% переганяється при температурі, °С, не вище | 82 | 82 | 88 |
| 50% переганяється при температурі, $^{C}$С, не вище | 105 | 105 | 105 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| 90% переганяється при температурі, °С, не вище | 145 | 145 | 145 |
| 97,5% переганяється при температурі, °С, не вище | 180 | 180 | 180 |
| залишок %, не більше | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| Тиск насиченої пари, кПа | 29,3 | 29,3 | – |
| Температура початку кристалізації, °С, не вище | -60 | –60 | –60 |
| Питома теплота згорання, кДж/кг, не нижче | 43 157 | 43 152 | 43 157 |
| Колір | Жовтий | Зелений | – |

Авіаційні бензини не містять води, механічних домішок, водорозчинних кислот і лугів, витримують випробування на мідній пластинці.

Авіаційні бензини підрозділяються на марки відповідно до значення октанового числа, що характеризує детонаційну стійкість в одиницях еталонної шкали, і сортністю – детонаційною стійкістю на багатій суміші, що визначає потужність двигуна при роботі на бензині даної марки.

Для бензинів марок Б-95/130 та Б-91/115 встановлені обмеження за вмістом ароматичних вуглеводнів (не більше 35%), понижений вміст сірки і смол. З метою уніфікації авіаційних бензинів проводяться роботи по заміні всіх марок на одну – Б-91/115.

### *1.4.4. Основні характеристики реактивного палива*

Реактивне паливо використовують в авіаційних газотурбінних двигунах. Його виготовляють прямою перегонкою нафти, у тому числі із застосуванням процесів гідрогенізацій (РТ, Т-6). Паливо для реактивних двигунів є певною фракцією гасу (температура кипіння в межах 150 – 280°С), а для літаків з великою висотою польоту застосовують гас з температурою кипіння в межах 195 – 315°С.

Основні експлуатаційні вимоги до палива: забезпечення надійного запуску і надійної роботи двигунів, необхідної швидкості і дальності польоту, повноти згорання повітряної для палива суміші. Найбільш істотний вплив на властивості палива оказують щільність, теплота згорання, фракційний склад, в'язкість, температура початку кристалізації, вміст ароматичних вуглеводнів, сірки, активних сірчистих з'єднань, смол.

Основні фізико-хімічні характеристики реактивного палива приведені в табл. 1.11.

Реактивне паливо не містить розчинних кислот і лугів, сірководня, механічних домішок і йоду, зольність не перевищує 0,003%.

Реактивне паливо містить антіокислювальні і протизносні присадки. Допускається введення в паливо присадки, що знижує можливість накопичення зарядів статичної електрики в ході перекачування.

Таблиця 1.11. Основні характеристики реактивного палива

| Показники | ТС-1 | РТ | Т-6 |
|---|---|---|---|
| Щільність, кг/м$^3$, не менше | 775 | 775 | 840 |
| Фракційний склад: | | | |
| температура початку кипіння, °С | ≤150 | ≥135 | ≥195 |
| 10% переганяється при температурі, °С, не вище | 175 | 175 | 220 |
| 50% переганяється при температурі, °С, не вище | 225 | 225 | 255 |
| 90% переганяється при температурі, °С, не вище | 270 | 270 | 290 |
| 98% переганяється при температурі, °С, не вище | 280 | 280 | 315 |
| В'язкість, мм$^2$/с | | | |
| при 20 °С, не менше | 1,25 | 1,25 | 4,5 |
| при – 40 °С, не більше | 10 | 16 | 60 |
| Теплота згорання, кДж/кг, не менше | 42 900 | 43 120 | 42 914 |
| Температура початку кристалізації, °С не вище | –50 | –55 | –60 |
| Вміст ароматичних вуглеводнів %, не більше | 22 | 22 | 10 |

### *1.4.5. Експлуатаційні властивості дизельного палива*

Дизельне паливо використовують в двигунах із займанням від стискування, званих дизелями. Повітря і паливо подаються в камеру згорання окремо. В ході всмоктування в циліндр надходить свіже повітря; при другому ході стискування – повітря стискується до 3 ... 4 МПа (30 ...40 кгс/см$^2$). В результаті стискування температура повітря досягає 500 ... 700°С. В кінці стискування в циліндр двигуна упорскується паливо, утворюючи робочу суміш, яка нагрівається до температури самозаймання запалюється.

Паливо, що упорскується, розпилялося форсункою, яка поміщається в камері згорання або у форкамері. Середній діаметр крапель палива складає приблизно 10 … 15 мкм.

В порівнянні з карбюраторними двигунами дизельні двигуни відрізняються високою економічністю, оскільки працюють з вищими мірами стискування (12 … 20 замість 4 … 10) і коефіцієнтом надлишку повітря $\alpha$ = 1,4 ... 1,5. Внаслідок цього питома витрата палива у них на 25 ... 30 % нижче, ніж в карбюраторних двигунів.

Дизельні двигуни надійніші в експлуатації і довговічніші, вони мають кращу прийомистість, тобто легше набирають оберти і долають перевантаження. В той же час, дизелі відрізняються більшою складністю у виготовленні, великими габаритами і меншою потужністю на одиницю ваги. Але, виходячи з економічнішої і надійнішої роботи, дизелі успішно конкурують з карбюраторними двигунами.

Для забезпечення довговічної і економічної роботи дизельного двигуна дизельне паливо повинне відповідати наступним вимогам:

- мати хорошу здатність до утворення сумішей і займистість;
- мати відповідну в'язкість;
- добре прокачуватися при різних температурах довколишнього

повітря;

- не містити сірчистих з'єднань, водорозчинних кислот і лугів, механічних домішок і води.

Властивість дизельного палива, що характеризує м'яку або жорстку роботу дизеля, оцінюють по його *самозаймистості*. Цю характеристику визначають шляхом порівняння дизеля на випробовуваному і еталонному паливі. Оцінним показником служить цетанове число палива.

Паливо, що надходить в циліндри дизеля, запалюється не миттєво, а через деякий проміжок часу, який називається періодом затримки самозаймання. Чим він менший, тим за менший проміжок часу паливо згорає в циліндрах дизеля. Тиск газів наростає плавно, і двигун працює м'яко (без різких стуків). При великому періоді затримки самозаймання паливо згорає за короткий проміжок часу, тиск газів наростає майже миттєво, тому дизель працює жорстко (із стуком). Чим вище цетанове число, тим менше період затримки самозаймання дизельного палива, тим м'якше працює двигун.

Самозаймання дизельного палива оцінюється зазвичай шляхом порівняння її з самозайманням еталонних палив. Як еталонні палива використовується нормальний парафіновий вуглеводень цетан ($C_{16}H_{34}$), малий період затримки самозаймання (самозаймання цетана умовно прийнято за 100), що має, і ароматичний вуглеводень α- метилнафталін $C_{10}H_7CH_3$, який має великий період затримки самозаймання (самозаймання його умовно прийнято за 0).

Цетанове число палива чисельне рівно процентному вмісту цетана в його суміші з α - метилнафталіном, яка по характеру згорання (по самозайманню) рівноцінна випробовуваному паливу. Використовуючи еталонні палива, можна отримувати суміші з будь-якими цетановими числами від 0 до 100.

Цетанове число можна визначити трьома способами: по збігу спалахів, по запізнюванню самозаймання і по критичній мірі стискування. Цетанове число дизельних палив зазвичай визначають по методу "збігу спалахів" на установках ИТ9-3, ИТ9-3М або ИТД-69 (ГОСТ 3122-67). Це одноциліндрові чотиритактні двигуни, обладнані для роботи із займанням від стискування. Двигуни мають змінну міру стискування $\varepsilon = 7 \ldots 23$. Кут випередження уприскування палива встановлюється рівним 13° до верхньої мертвої точки (В.М.Т). Зміною мірі стискування добиваються, аби займання відбувалося строго в В.М.Т. При визначенні цетанового числа дизельних палив частота обертання валу одноциліндрового двигуна має бути строго постійною (900 ± 10 об/хв).

Після цього підбирають два зразки еталонних палив, один з яких дає збіг спалахів (тобто затримку самозаймання, рівну 13°) при меншій мірі стискування, а другий – при вищій мірі стискування.

Шляхом інтерполяції знаходять суміш цетана з α - метилнафталіном, еквівалентну випробовуваному паливу, і таким чином встановлюється його цетанове число.

Цетан і α - метилнафталін досить дороги, тому як вторинні палива

використовуються парафінистий газойль з ЦЧ = 55 і зелене масло з ЦЧ = 20. Вторинні еталонні палива таруються по первинних.

Цетанове число палив залежить від їх вуглеводневого складу. Найбільш високими цетанововими числами володіють парафінові вуглеводні нормальної будови. Найнижчі цетанові числа в ароматичних вуглеводнів.

Оптимальним цетановим числом дизельних палив є 40 – 50. Використання палив з ЦЧ < 40 приводить до жорсткої роботи двигуна, а ЦЧ > 50 – до збільшення питомої витрати палива за рахунок зменшення повноти згорання. Влітку можна успішно застосовувати палива з ЦЧ рівним 40, а взимку для забезпечення холодного пуску двигуна потрібне ЦЧ > 45.

Використання дизельного палива з цетановим числом менше 40 од. приведе до збільшення періоду затримки самозаймання і виникнення жорсткої роботи, а вище 50 од. – недоцільно, оскільки при цьому зростає витрата палива із-за зменшення повноти його згорання, підвищується димність відпрацьованих газів.

Для підвищення цетанового числа дизельного палива до нього додають спеціальні високоцетанові присадки: синтин (продукт синтезу окислу вуглецю і водню), перекису вуглеводнів, нітросполуки. Проте вони широкого поширення не набули із-за невисокої стабільності при зберіганні, і збільшеній вибухонебезпеці.

На згорання дизельного палива впливають конструктивні і експлуатаційні чинники. Позитивно впливає підвищення міри стискування ε, отже, температури і тиску повітря, при цьому покращується процес згорання, двигун працює м'якше.

Збільшення кута випередження уприскування палива негативно позначається на самозаймані, бо паливо упорскується в менш стисле і нагріте середовище і робота двигуна стає жорсткішою, а також із-за передчасного згорання більшої частини палива значний тиск розвивається до приходу поршня у В.М.Т, що викликає втрату потужності.

Конструкція камери згорання повинна забезпечувати інтенсивне вихроутворення при стискуванні повітря, що зменшує час нагріву палива. Як матеріал для поршнів краще використовувати не алюміній, а чавун, оскільки він має меншу теплопровідність, отже, при поршнях з чавуну інтенсивніше нагріватимуться повітря і паливо, що сприяє зменшенню часу згорання палива.

Оцінюють якість дизельного палива по фракційному складу, який визначають так само як і бензину, і ще по температурі спалаху.

В'язкість і щільність визначають процеси випару і утворення сумішей в дизелі. Низька щільність і в'язкість забезпечують краще розпилювання палива, що покращує згорання. З підвищенням щільності і в'язкості збільшується діаметр крапель, погіршується повне їх згорання, збільшується питома витрата палива, зростає димність продуктів згорання. Дуже низька в'язкість палива веде до підвищеного зносу плунжерних пар форсунок, дуже висока ж в'язкість погіршує фільтрацію палива і утрудняє роботу паливних насосів.

В'язкість палива залежить від його вуглеводневого складу. Стандартом на дизельне паливо в'язкість нормується в досить широких межах. В'язкість палива в межах 1,8 ... 7,0 $мм^2/с$ практично не впливає на знос плунжерів паливної апаратури сучасних швидкохідних двигунів.

Низькотемпературні властивості характеризуються такими показниками, як температура застигання і помутніння, гранична температура фільтрації.

Температура застигання характеризує втрату текучості (рухливості) палива з пониженням температури із-за збільшення в'язкості і виділення кристалів парафінів. При досягненні температури застигання неможлива подача палива в циліндри двигуна.

Температура помутніння – це температура, при охолоджуванні, до якої паливо починає каламутніти унаслідок утворення мікрокристалів парафінів. Надійна подача палива забезпечується при температурі довкілля на 3 … 5°С вище за його температуру помутніння.

Сама низка температура, при якій ще можливе протікання палива через паливний фільтр тонкого очищення, називається граничною температурою фільтрації.

***Міра чистоти дизельних палив.*** Чистоту палива оцінюють коефіцієнтом фільтрованості. Пил, пісок, окалина зменшують ефективність і надійність роботи двигуна і його паливної апаратури. Частки забруднень розміром > 4,0 мкм викликають підвищений знос деталей паливної апаратури.

Температура помутніння палива залежить від вмісту в нім води. Кристали льоду, що утворюються при негативних температурах, затримуються фільтром (підвищується коефіцієнт фільтрованості). Фільтри і калібрувальні отвори форсунки забиваються, порушується подача палива. Коефіцієнт фільтрованості дизельних палив, що відправляються з підприємств, знаходиться в межах 1,5 – 2,5.

Температура спалаху характеризує пожежну небезпеку палива при його транспортуванні і зберіганні. Згідно ГОСТ 305-82 нафтопереробні підприємства випускають палива з температурою спалаху не нижче 40°С – для дизелів загального призначення і не нижче 62°С – для дизелів тепловозів і суднових. Низька температура спалаху вказує на наявність легких компонентів, присутність яких може бути небезпечна також і при роботі двигунів. Підняти температуру спалаху дизельного палива можна, підвищивши температуру початку кипіння, а, отже, понизивши відбір палива від нафти.

***Вміст сірки, водорозчинних кислот, лугів, неграничних вуглеводнів.*** Всі ці з'єднання шкідливо відбиваються на довговічності дизелів, приводять до підвищеної корозії і зносу, нагароутворення.

З'єднання сірки утворюють при згоранні $SO_2$ та $SO_3$, що підвищує точку роси водяної пари, підсилюючи цим процес утворення $H_2SO_4$. Допустимий вміст сірки регламентується стандартами на дизельне паливо і не повинен перевищувати 0,2 … 0,5 %.

При згоранні палив, що містять неграничні вуглеводні, унаслідок окислення в циліндрі двигуна утворюються смолисті речовини, що приводять до нагароутворення. Вміст фактичних смол не повинен перевищувати 40 мг на 100 мл палива.

Стандартами передбачена гранична кислотність дизельних палив. Вона не повинна перевищувати 5 мг на 100 мл дизельних палив. Не допускається наявність мінеральних (водорозчинних) кислот і лугів, які можуть залишитися в паливі в результаті недостатнього промивання і відстою палива після його очищення.

***Марки дизельного палива***. На сьогоднішній день згідно технічним умовам випускається дизельне паливо трьох марок, замість восьми що випускалося раніше.

Залежно від умов використання затверджені наступні марки дизельного палива: Л – літнє призначене для використання від 0°С і вище, З – зимове для використання від - 20°С до 0°С, та А – арктичне для використання від - 50°С до - 20°С.

Прийнято наступне умовне позначення дизельного палива. Наприклад: Л-0,2-40 – тут Л – літнє, 0,2 – вміст сірки 0,2 %, 40 – температура спалаху °С; З-0,2-35 – тут З – зимове, 0,2 - вміст сірки 0,2 %, 35 – температура застигання -35°С; в арктичного палива відбивається лише вміст сірки А-0,4 – тут А – арктичне, 0,4 – вміст сірки 0,4 %. Основні показники дизельних палив приведені в таблицю 1.12.

Для середніх і малоспритних двигунів виробляється моторне паливо марок ДТ і ДМ. Паливо цих марок є сумішшю дистилятів із залишковими продуктами (мазутом) прямої перегонки нафти. Ці двигуни в основному експлуатуються на стаціонарних установках. Моторне паливо ДМ (дизельний мазут) рекомендується для суднових малооборотних двигунів.

Для поліпшення якості дизельних палив на нафтопереробних заводах застосовують присадки: ізопропілнитрат і циклогексилнитрат – для підвищення цетанового числа, присадка ПДП – для поліпшення низькотемпературних властивостей.

Таблиця 1.12. Основні показники дизельних палив

| Показники | Марки палива | | |
|---|---|---|---|
| | Л | З | А |
| Цетанове число, од., не менше | 45 | 45 | 45 |
| Фракційний склад:<br>- 50 % переганяється при температурі, °С, не вище | 280 | 280 | 255 |
| - 96 % переганяється при температурі (кінець перегонки),°С, не вище | 360 | 340 | 330 |
| Кінематична в'язкість при 20°С, $мм^2$ /с Ст. | 3,0… 6,0 | 1,8 …5,0 | 1,5…4,0 |

| Продовження таблиці 1.12 | | | |
|---|---|---|---|
| Температура, °С, не вище: | | | |
| - застигання | -10 | -35…(-45) | -55 |
| - помутніння | -5 | -25…(-35) | - |
| Температура спалаху, визначувана в закритому тиглі, °С, не нижче: | | | |
| - для дизелів загального призначення | 40 | 35 | 30 |
| - для дизелів тепловозів і суднових і газових турбін | 62 | 40 | 35 |
| Температура помутніння, °С, не вище, для кліматичної зони: : | -5 | -25 | - |
| помірною холодної | - | -35 | - |
| Вміст меркаптанової сірки % не більше | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| Вміст фактичних смол, мг/100 г | 40 | 30 | 30 |
| Випробування на мідній пластинці | витримує | | |
| Кислотність, мг КОН/100 см$^3$, не більше | 5 | 5 | 5 |
| Йодне число, г $I_2$/100 г, не більше | 6 | 6 | 6 |
| Зольність %, не більше | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| Коксованість 10 %- го залишку, не більше | 0,3 | 0,3 | 0,3 |
| Коефіцієнт фільтрованості, не більше | 3 | 3 | 3 |
| Масова доля сірки %, не більше | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| Щільність при 20°С, кг/см$^2$, не більш | 860 | 840 | 830 |

Товарні палива для швидкохідних дизелів отримують шляхом змішення гас-газойлевих фракцій прямої перегонки нафти до гідроочистки і після гідроочистки в такому співвідношенні, аби забезпечити вимоги ГОСТ 305-82 за вмістом сірки.

### *1.4.6. Основні характеристики і властивості мазуту*

Мазут використовують в наземних і суднових парових установках і промислових печах різного призначення, а також в тихохідних поршневих двигунах із займанням від стискування. Виготовляють мазут з продуктів прямої перегонки нафти із залученням крекінг – залишків, екстрактів, гудронів, напівгудронів, асфальтосмолистих речовин і інших важких продуктів переробки нафти.

Мазут підрозділяють на марки залежно від складу: Ф-5 – флотський з умовною в'язкістю не більш 5° при 50 °С; Ф-12 – флотський з умовною в'язкістю не більш 12° при 50 °С; топковий 40 з умовною в'язкістю 8° при 80

°C; топковий 100 з умовною в'язкістю 16° при 80 °C. Основні показники якості мазуту приведені в табл. 1.13.

Таблиця 1.13. Основні характеристики мазут

| Показники | Ф-5 | Ф-12 | 40 | 100 |
|---|---|---|---|---|
| В'язкість, мм²/с, не більше<br>при 50°C<br>при 80°C | <br>36,2<br>– | <br>89,0<br>– | <br>–<br>59,0 | <br>–<br>118,0 |
| Зольність %, не більше | 0,05 | 0,1 | 0,12 | 0,14 |
| Вміст механічних домішок %, не більше | 0,1 | 0,12 | 0,8 | 1.5 |
| Вміст води %, не більше | 0,3 | 0,3 | 1,5 | 1.5 |
| Температура спалаху, °C, не нижче:<br>у закритому тиглі<br>у відкритому тиглі | <br>80<br>– | <br>90<br>– | <br>–<br>90 | <br>–<br>110 |
| Температура застигання, °C, не вище<br>малопарафінистого<br>високопарафінистого | <br>–5<br>– | <br>–8<br>– | <br>10<br>25 | <br>25<br>42 |
| Теплота згорання, кДж/кг, не нижче | 41454 | 41454 | 40740 | 40530 |

Мазут марок 40 і 100 підрозділяють на групи за вмістом сірки: малосірчисті з вмістом сірки до 0,5%; сірчисті – до 2%, високосірчисті – до 3,5%.

Окрім цього виділяють мазут високопарафінисті з температурою застигання топкового 40 не вище 25 °C, топкового 100 не вище 42 °C.

Флотський мазут служить в основному як паливо для тихохідних суднових дизелів. Останніми роками для цих цілей успішно використовують топковий мазут марки 40. Завдяки його меншій вартості знижуються експлуатаційні витрати.

Проміжне положення між мазутом і дизельним паливом займає паливо пічне побутове, призначене для побутових нагрівальних апаратів, різного технологічного устаткування. Це паливо містить понад 75% фракцій дизельного палива.

### *1.4.7. Види і характеристики газоподібного палива*

Газоподібне паливо з кожним роком знаходить усе більш широке використання в різних галузях народного господарства. У сільськогосподарському виробництві газоподібне паливо широко використовується для технологічних (при опалюванні теплиць, парників, сушарок, тваринницьких і птахівницьких комплексів) і побутових цілей. Останнім часом його все більше стали застосовувати для двигунів внутрішнього згорання.

В порівнянні з іншими видами газоподібне паливо має наступні переваги:

- згорає в теоретичній кількості повітря, що забезпечує високий

тепловий ККД і температуру горіння;

- при згоранні не утворює небажаних продуктів сухої перегонки і сірчистих з'єднань, кіптяви і диму;
- порівняно легко підводиться по газопроводах до видалених об'єктів і може зберігатися централізовано;
- легко запалюється при будь-якій температурі довколишнього повітря;
- вимагає порівняно невеликих витрат при видобутку, а значить, є в порівнянні з іншими дешевшим виглядом палива;
- може бути використано в стислому або зрідженому вигляді для двигунів внутрішнього згорання;
- має високі протидетонаційні властивості;
- при згоранні не утворює конденсату, що забезпечує значне зменшення зносу деталей двигуна і тому подібне

В той же час газоподібне паливо має також певні негативні властивості, до яких відносяться: отруйна дія, утворення вибухових сумішей при змішуванні з повітрям, легке протікання через не щільні з'єднання. Тому при роботі з газоподібним паливом потрібне ретельне дотримання відповідних правил техніки безпеки.

Використання газоподібних видів палива обумовлюється їх складом і властивостями вуглеводневої частини. Найширше застосовуються природний або попутний газ нафтових або газових родовищ, а також заводські гази нафтопереробних і інших заводів. Основними складовими компонентами цих газів є вуглеводні з числом вуглецевих атомів в молекулі від одного до чотирьох (метан, етан, пропан, бутан і їх похідні).

Природні гази з газових родовищ практично повністю складаються з метану (82 ... 98 %), з невеликою домішкою етану (до 6 %), пропану (до 1,5 %) і бутану (до 1 %).

У попутних нафтових газах вміст метану коливається в ширших межах (40 ... 85 %), але в них, крім того, міститься етан і пропан (до 20 % кожен).

Заводські гази містять як парафінові, так і олефінові вуглеводні, які найчастіше використовуються як сировина для синтезу пластичних мас і інших речовин.

У горючих газах, окрім вуглеводнів, можуть міститися і інші компоненти: водень, оксиди вуглецю, азот, кисень, сірководень, пари води та ін. Вхідні до складу газу невуглеводневі компоненти – водень, оксид вуглецю (II) – мають невисоку теплоту згорання, а деякі з них (діоксид вуглецю, азот), не беручи участь в згоранні взагалі, знижують теплотворну здатність палива. Тому залежно від призначення газ спеціально очищають від небажаних з'єднань.

Газоподібне паливо по теплоті згорання умовно ділять на три групи:

• висококалорійне – з теплотою згорання більш 20 000 кДж/м$^3$ (природні гази з газових свердловин і нафтові, які отримуються зі свердловин попутно з нафтою і при її переробці);

- середньокалорійне – з теплотою згорання 10 000 ... 20 000 кДж/м$^3$ (коксівний, світильний гази);
- низькокалорійне – з теплотою згорання до 10 000 кДж/м$^3$ (доменний, генераторний гази і ін.).

Залежно від фізичних властивостей гази можуть бути розділені на стислі та зріджені. Деякі гази, що мають низьку критичну температуру, не переходять в рідкий стан при звичайній температурі навіть під дією високого тиску. Так, метан до температури – 82°С знаходиться в газоподібному стані. При температурі нижче – 82°С метан під впливом невеликого надлишкового тиску перетворюється на рідину, а при охолоджуванні до – 161°С метан зріджується вже в умовах атмосферного тиску. Гази, які мають критичну температуру нижче за звичайні температури їх використання, використовують в основному в стислому вигляді (при тиску до 20 МПа), тому їх називають стисненими газами. Зріджені гази – це гази, критична температура яких вище звичайних температур їх використання. Такі гази використовують в зрідженому вигляді при підвищеному тиску (до 1,5 … 2 МПа).

Використання газоподібного палива для двигунів внутрішнього згорання. Парк автомобілів, що безперервно збільшується, вимагає все більшої кількості палива.

Вирішити найважливіші народногосподарські проблеми стабільного забезпечення автомобільних двигунів ефективними енергоносіями і скорочення використання рідкого палива нафтового походження можливо за рахунок використання газоподібного палива – зрідженого нафтового і природного газів. Для автомобілів використовують лише висококалорійні або середньокалорійні гази.

При роботі на низькокалорійному газі двигун не розвиває необхідної потужності, а також скорочується дальність пробігу автомобіля, що економічно невигідно.

***Використання стиснених газів.*** Випускають наступні види стиснених газів: природний, коксовий механізований і коксовий збагачений (табл. 1.13).

Основним горючим компонентом цих газів є метан. Так само як і для рідкого палива, наявність в газоподібному паливі сірководня небажано із-за його корозійної дії на газову апаратуру і деталі двигуна. Октанове число газів дозволяє форсувати автомобільні двигуни по мірі стискування (до $\varepsilon$ = 10 ... 12).

Високий вміст водню забезпечує повніше згорання газоподібного палива в циліндрах двигуна. При цьому в процесі утворення сумішей паливо не випаровується у впускному трубопроводі, унаслідок чого воно рівномірно розподіляється по циліндрах. Максимальна нерівномірність розподілу рідкого палива в робочій суміші досягає 35 % і більш; при використанні газоподібного палива вона знижується до 20 %. Одночасно завдяки ширшим порівняно з бензинами межам займання двигун при основних експлуатаційних режимах може працювати на збіднених горючих сумішах ($\alpha$ = 1,2 ... 1,3). В результаті цього істотно знижується токсичність

відпрацьованих газів: за змістом оксидів вуглецю в 2 – 3 рази, оксидів азоту – в 1,2 – 2 і вуглеводнів в 1,1 – 1,4 разу.

У газі для автомобілів украй небажана присутність ціану CN. З'єднуючись з водою, він утворює синильну кислоту, під дією якої в стінках балонів утворюються найдрібніші тріщини. Наявність в газі смолистих речовин і механічних домішок приводить до утворення відкладень і забруднень на приладах газової апаратури і на деталях двигунів.

Найчастіше на автомобілях встановлюють циліндрові балони, розраховані на робочий тиск 20 МПа. У одному балоні (місткістю по воді 50 л) знаходиться 10 м$^3$ газу при температурі 20°С і тиску 101,08 кПа. Маса заповненого балона складає близько 65 кг, тобто на 1 м$^3$ газу доводиться приблизно 6,5 кг Установка на автомобіль газових балонів викликає зниження корисної вантажопідйомності на 12 ... 20 %, дальність пробігу приблизно на 200 км. Потужність також декілька знижується. Потужність двигунів знижується із-за меншої теплоти згорання газоповітряної суміші в порівнянні з бензоповітряною і меншим коефіцієнтом наповнення циліндрів. Експлуатаційні якості автомобілів, що працюють на бензині і газі, вирівнюють за рахунок підвищення на 23 ... 25 % міри стискування в двигунах, що працюють на газі.

***Використання зріджених газів***. Для газобалонних автомобілів використовують пропан-бутанові фракції нафтових і не нафтових газів. Теплота згорання цих фракцій складає біля 46055 кДж/м$^3$, октанове число в зріджених газів вище, ніж в бензинів, і знаходиться в межах 90 ... 120 од.

При роботі двигунів на газоподібному паливі покращуються умови роботи моторного масла, яке значно менше забруднюється різними домішками.

Так, концентрація забруднюючих домішок в маслі двигуна автомобіля ЗІЛ-158, що працював на газоподібному паливі, після 5000 км пробігу складала 0,07 %, а після 10 000 км – 0,11 %; у моторному маслі двигуна автомобіля ЗІЛ-158, що працював на бензині, концентрація забруднень після 5000 км складала 0,4 %.

По ГОСТ випускаються зріджені гази трьох марок: СПБТЗ – зимова технічна пропано-бутанова суміш для комунально-побутового використання; СПБТЛ – літня технічна пропано-бутанова суміш для комунально-побутового використання; БТ – технічний бутан для комунально-побутового використання. Основні характеристики представлені в таблиці. 1.14.

Пропан і пропілен є основними компонентами зрідженого газу, які забезпечують оптимальний тиск насиченої пари в газовому балоні. Бутанова складова, яка включає нормальний бутан, ізобутан, бутилен, ізобутилен і інші ізомери, є найбільш калорійною складовою зріджених газів і легко стискуваним компонентом. Найдоцільніше застосовувати газ з великим вмістом бутанових фракцій в літній час, особливо в районах з жарким кліматом.

При роботі двигуна на зрідженому газі потужність знижується значно менше, ніж при роботі на стислому газі ë.

Втрату потужності двигуна при роботі на зрідженому газі можна компенсувати за рахунок підвищення мірі стискування.

В результаті переохолодження карбюраторного двигуна на зріджений газ при оптимальній мірі стискування питома витрата палива зменшується на 5 … 6 %. Крім того, залежно від режиму роботи шум знижується на 7 … 8 дБ.

Таблиця 1.14. Основні характеристики зріджених газів

| Показники | Значення показників для газів марки | | |
|---|---|---|---|
| | СПБТ З | СПБТ Л | БТ |
| Масова доля компонентів в суміші, %:<br>метану, етану і етилену, не більше<br>пропану і пропілену, не менше<br>бутану і бутилену, не менше | <br>4<br>75<br>не нормов. | <br>6<br>не нормов.<br>60 | <br>6<br>60<br>- |
| Рідкий залишок (у тому числі вуглеводні C5 і вище) при 20°C, % за об'ємом, не більше | 1 | 2 | 2 |
| Надлишковий тиск насиченої пари МПа:<br>1 при 45°C, не більше<br>2 при 20°C, не менше | <br>1,6<br>0,16 | <br>1,6<br>- | <br>1,6<br>- |
| Масова доля меркаптанової сірки %:<br>1 не більше<br>2 у тому числі сірководня | <br>0,015<br>0,003 | <br>0,015<br>0,003 | <br>0,015<br>0,003 |
| Вміст вільної води і лугу | відсутність | | |

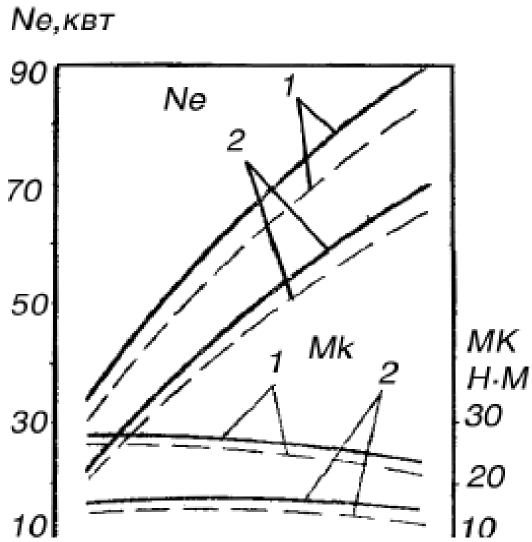



Рис. 1.6. Зміна потужності двигуна при роботі на різному виді палива:
———————————— – при роботі на бензині
--------------- – при роботі на стисненому газі,
*1* – двигун ЗІЛ – 130; *2* двигун ГАЗ -51

Балони заповнюють зрідженим газом не більше ніж на 90 % по об'єму. Маса балонів, які розраховуються на тиск 1,6 МПа, віднесених до 1 л газу при 20°С, складає 0,64 … 0,7 кг. Зріджені гази мають великий коефіцієнт об'ємного розширення. Тому в разі повного заповнення балона, тобто без наявності парової подушки, навіть незначне підвищення температури газу приведе до різкого збільшення тиску в балоні, який складає приблизно 7 кгс/см$^2$ на кожен градус підвищення температури зрідженого газу. У вітчизняних автомобільних балонах для зрідженого газу об'єм парової подушки складає 10 % від повного обсягу балона.

У зв'язку з тим, що зріджені газу не мають запаху, то, для виявлення наявності їх в повітрі при витоках з газових систем в них вводять одоранти (пахучі речовини). Додавання одорантів в зріджений газ в певній концентрації не шкідливо для людини і не руйнує матеріалу, з яких виготовляються вузли і деталі газових систем. Як одорант використовується, наприклад, етилмеркаптан, запах якого відчувається при його вмісті в кількості 0,19 г на 1000 м$^3$ повітря.

## ТЕМА 2. ПЕРЕРОБКА РІДКОГО ПАЛИВА

### 2.1. Нафта та її походження

Нафта і продукти її переробки широко використовуються в народному господарстві. Процеси переробки нафти відомі давно. Ще в середині XIX століття експлуатувалися установки для відгону з нафти гасу: гас використовували для освітлення, а отриманий залишок спалювали як паливо. Розвиток автомобільного, а потім авіаційного транспорту сприяв збільшенню попиту на бензин, що привело до розробки нових методів переробки нафти. З удосконаленням методів переробки нафти розширилася сировинна база для хімічної промисловості і, зокрема, для органічного синтезу.

Нафта в основному (90 – 98%) складається з вуглецю і водню; у невеликій кількості в ній містяться кисень (0,1 – 1,0%), сірка (0,1 – 3,0%), азот (0,001 – 0,4%), ванадій, нікель, титан, калій, фосфор, германій.

Щільність нафти коливається від 820 – 900 кг/м$^3$. Теплотворна здатність нафти складає 40000 – 44000 кДж/кг, температура кипіння зазвичай нижче 100°С, а температура застигання змінюється в широких межах від – 20 до +20ºС.

Нафта є сумішшю різних вуглеводнів, які діляться на *низькокиплячі* (до 360°С) і *висококиплячі* (температура кипіння вища 360°С). До першої групи відносяться наступні з'єднання:

а) $C_nH_{2n+2}$ (метанові і парафінові вуглеводні);

б) $C_nH_{2n}$ (моноциклічні, поліметиленові вуглеводні, циклопарафіни, нафтени);

в) $C_nH_{2n-2}$ (біциклічні поліметиленові, діциклічні парафіни);

г) $C_nH_{2n-4}$ (трициклічні поліметиленові, трициклопарафіни);

д) $C_nH_{2n-6}$ (моноциклічні ароматичні, бензольні вуглеводні);

е) $C_nH_{2n-8}$ (нафтено – ароматичні вуглеводні);

ж) $C_nH_{2n-12}$ (біциклічні ароматичні вуглеводні).

До висококиплячих відносяться високомолекулярні парафінові вуглеводні, моно-, бі- і три циклічні циклопарафінові вуглеводні, бі- і трициклічні ароматичні вуглеводні.

Вуглеводні парафінового ряду від $C_5H_{12}$ до $C_{15}H_{32}$ є рідкими продуктами і складають основу нафти, в якій розчинені газоподібні (від $CH_4$ до $C_4H_{10}$) і тверді (від $C_{16}$ і більш за атоми вуглецю) вуглеводні. З нафтенових вуглеводнів найбільша кількість доводиться на циклопентан, циклогексан і їх похідні, а з ароматичних вуглеводнів: бензол, толуол, ксилол. Кисневі з'єднання в нафті знаходяться у вигляді фенолів, нафтенових і інших кислот, а сірчисті – у вигляді меркаптанів, сульфідів, дісульфидів, тіофенів. У нафті містяться також піридин, хінолін, аміни, тобто з'єднання, що містять азот.

Залежно від найбільшого вмісту в нафті з'єднань того або іншого класу їх прийнято класифікувати на метанові, метан-нафтенові, нафтенові, нафтено- ароматичні і ароматичні, а за вмістом сірки на малосірчисті (до 0,5%), сірчисті (від 0,51 до 2,0%) і високосірчисті (більше 2%) нафти.

Залежно від вмісту парафінів нафти ділять на малопарафінисті (до 1,5%), парафінисті (від 1,51 до 6,0%) і високо парафінисті (більше 6,0). Крім того, в нафті містяться механічні домішки, вода і мінеральні солі. Механічні домішки – тверді частки піску і глини, що відносяться із землі при її видобутку, вода може міститися в нафті у вигляді стійкої емульсії і механічної домішки, яка легко відокремлюється від нафти. У ній знаходяться мінеральні солі ($CaCl_2$, $MgCl_2$ і ін.).

Після очищення в нафті повинно міститися 0,1 – 0,3% води і 10 – 40 мг/л хлористих солей.

Фракційний склад нафти визначається залежно від температури кипіння складових, причому фракції, киплячі вище 360°С, розганяються у вакуумі. При розгоні нафти отримують наступні фракції: бензинову – до 170, лігроїнову – від 160 до 210, гасову – від 200 до 300, газойлеву – від 270 до 350°С та інші, які надалі використовують для отримання різного вигляду продуктів.

## 2.2. Найважливіші нафтопродукти

В процесі переробки нафти отримують паливо (рідке і газоподібне), розчинники, змащувальні масла, консистентні мастила, розчинники, тверді і напівтверді суміші вуглеводнів (парафіни, вазеліни), бітуми і пеки, нафтенові кислоти і їх похідні (сульфокислоти, милонафти), індивідуальні вуглеводні – газоподібні (етилен, пропилен) і рідкі (бензол, толуол, ксилол, тощо).

Залежно від подальшого використання рідке паливо ділиться на моторний бензин, тракторне, дизельне і котельне паливо, паливо для реактивних і турбореактивних двигунів. Моторний бензин застосовують як паливо для поршневих карбюраторних двигунів з іскровим запаленням (літаки, автомобілі, мотоцикли і інші машини і установки). Такий бензин повинен володіти певними властивостями (фракційний склад, тиск насиченої

пари, достатня детонаційна стійкість, хімічна стабільність і відсутність корозії апаратури).

*Рідке паливо* отримують нафтопереробкою та підрозділяють на *моторне* і *котельне*. Моторне паливо, у свою чергу, ділять на *карбюраторне, реактивне і дизельне*. Карбюраторне паливо включає авіаційні і автомобільні бензини, а також тракторне паливо – лігроїни і гас. Паливо для авіаційних реактивних двигунів є фракціями гасу різного складу або їх сумішшю з бензиновими фракціями (авіагас). Дизельне паливо включає газойль, солярові фракції, які використовують в поршневих двигунах внутрішнього згорання із запаленням від стискування. Котельне паливо спалюється в топках тепловозів, пароплавів, теплових електростанцій, в промислових печах і підрозділяється на мазут топковий, паливо МП для мартенівських печей.

До *газоподібного палива* відносять вуглеводневі зріджені, паливні гази, які використовують для комунально-побутового обслуговування. Це суміші пропану і бутану в різних співвідношеннях.

*Змащувальні масла*, призначені для забезпечення рідкого мастила в різних машинах і механізмах. Їх підрозділяють залежно від використання на індустріальні, турбінні, компресорні, трансмісійні, ізоляційні, моторні. Спеціальні масла призначені не для змащування, а для використання в якості робочої рідини в гальмівних сумішах, в гідравлічних пристроях в пароструминних насосах, а також в трансформаторах, конденсаторах, маслонаповнених електрокабелях як електроізолююче середовище. Назви цих масел відображають область їх використання, наприклад трансформаторне, конденсаторне і тому подібне.

*Консистентні мастила* є нафтовими маслами, загущеними милом, твердими вуглеводнями і іншими загусниками. Всі мастила ділять на два класи: універсальні і спеціальні. Мастила відрізняються великим різноманіттям, їх налічується понад сто найменувань.

*Індивідуальні вуглеводні*, отримувані в результаті переробки нафти і нафтових газів, служать сировиною для виробництва полімерів і продуктів органічного синтезу. З них найбільш важливі граничні – метан, етан, пропан, бутан, тощо; неграничні – етилен, пропилен; ароматичні – бензол, толуол, ксилоли. Окрім перерахованих індивідуальних вуглеводнів продуктами переробки нафти є граничні вуглеводні з великою молекулярною масою ($C_{16}$ і вище) – парафіни, церезини, що використовуються в парфумерній промисловості і у вигляді загусників для консистентних мастил.

*Нафтові бітуми* отримують з важких нафтових залишків шляхом їх окислення, їх використовують для дорожнього будівництва, для отримання покрівельних матеріалів, для приготування асфальтових лаків і поліграфічних фарб.

Одним з головних продуктів переробки нафти є моторне паливо, яке включає авіаційні і автомобільні бензини. Важлива властивість бензину, що характеризує його здатність протистояти передчасному займанню в камері згорання, – детонаційна стійкість. Стук в двигуні вказує зазвичай на те, що

сталося випереджаюче вибухове займання і енергія витрачена марно.

Детонаційну характеристику бензину визначають в стандартному одноциліндровому двигуні при змінному тиску і оцінюють значенням октанового числа. Октанове число – умовна одиниця виміру детонаційної стійкості, рівна процентному (за об'ємом) вмісту ізооктану (2,2,4-триметилпентана) в його суміші з *н-гептаном*, еквівалентній по детонаційній стійкості випробовуваному бензину в стандартних умовах випробування. За емпіричною шкалою, введеною в 1927 р., приймають октанове число для *н-гептану*, який дуже легко детонує, рівним нулю, а для ізооктану, що має високу стійкість до детонації, рівну 100. Якщо, наприклад, випробовуваний бензин по детонаційній стійкості опинився при випробуваннях еквівалентним суміші, що складається з 80% ізооктану і 20% *н–гептану*, то його октанове число дорівнює 80. З часу введення шкали були знайдені еталони, що перевершують по детонаційній стійкості ізооктан, і в даний час октанова шкала розширена до 120.

Визначення октанового числа різних вуглеводнів показало, що у ряді алканів октанове число підвищується у міру їх розгалуження і знижується із зростанням довжини вуглеводневого ланцюга. Октанове число алкенів вище, ніж відповідних алканів, і підвищується у міру зсуву подвійного зв'язку до центру молекул. В циклоалканів октанове число вище, ніж в алканів. Найбільш високими октановими числами володіють ароматичні вуглеводні; так, наприклад, октанове число *н–пропилбензолу* дорівнює 105, етилбензолу – 104, толуолу – 107.

Бензин, отриманий в процесі прямої перегонки нафти, складається в основному з алканів з октановим числом 50 – 70. Для підвищення октанового числа здійснюють обробку, в результаті якої вуглеводні бензину ізомеризуються з утворенням сприятливіших структур, а також використовують антидетонатори – речовини, які додають до бензинів в кількості не більше 0,5 % з метою значного збільшення їх детонаційної стійкості.

Як антидетонатор вперше почали застосовувати тетраетил-свинець (ТЕС) $Pb(C_2H_5)_4$, промисловий випуск якого почався в 1923 р. Застосовують також та інші алкіли свинцю, наприклад тетраметилсвинець. До нових добавок відносяться карбоніли перехідних металів. Антидетонатори, зокрема ТЕС, застосовують в суміші з етилбромідом, діброметаном, діхлоретаном, монохлорнафталіном (етилова рідина). Бензини з додаванням етиловій рідині називаються етильованими. Етилова рідина дуже отруйна, і при поводженні з нею і етильованими бензинами необхідно дотримувати спеціальні правила обережності.

### 2.3. Історія розвитку нафтопереробки

Нафта і природний газ відомі людству з глибокої давнини. Опис джерел нафти міститься в працях Геродота (V століття до н.е.), Плутарха і Плінія Старшого (I століття до н.е). Гіппократ (IV – V століття до н.е.) рекомендував ліки, що містять в своєму складі нафту. Нафта застосовувалася

як паливо, як засіб освітлення, у військовій справі («грецький вогонь»)

В середні віки нафту добували із спеціально виритих колодязів. Вже в XIII столітті в районі Баку функціонували нафтові джерела. У подальшому замість колодязів стали використовувати свердловини, яки дозволили добувати нафту з глибших шарів. Перші свердловини бурили ударним способом за допомогою металевого долота, а нафту після закінчення фонтанування витягували спеціальними відрами (желонками). Недолік в так званих світлих нафтах, використовуваних для освітлення, викликав потребу в розробці методів переробки нафти, спочатку для підвищення виходу освітлювального масла (фотогена). У Росії подібний метод був освоєний в XVI– XVII століттях, після того, як в царювання Б.Годунова (XVI століття) до Москви з Ухти була завезена «гаряча вода густа» (нафта).

Інтерес до процесів перегонки нафти для отримання різних цінних продуктів з'явився в першій половині XIX століття. У 1821–23 рр. в Моздоці братами Дубініними була побудована перша кубова установка для перегонки нафти, на якій з неї виділялося до 40% фотогена (гасу). Легка частина – бензин при цьому методі втрачалася, а мазут використовували для мастила для коліс. У 1837 році в Баку інженером Воскобойниковим був споруджений перший нафтоперегінний завод. Подібне виробництво гасу з нафти в Англії було організоване в 1848 році і в США в 1860 році.

Бурхливий розвиток нафтопереробної промисловості починається з 60-х років XIX століття. У 1869 році в Баку існувало вже 23 нафтоперегінних заводи, а до 1876 року число їх зросло до 123. У цей період основним цільовим продуктом переробки був освітлювальний гас, вихід якого складав близько 25%. Бензинова фракція (всього біля 0,5%) і мазут промислового використання не знаходили. З 1876 року після винаходу В.Г. Шуховим форсунки для спалювання рідкого палива, мазут став широко використовуватися в топках парових котлів. До цього ж часу було налагоджено виробництво з мазуту змащувальних масел.

Значний вклад до розробки хімії і технології нафтопереробки внесли А.А. Літній, В.Г. Шухов, Л.Г. Гурвіч і інші дослідники. А.А. Літнім був відкритий процес піролізу нафтової сировини і виділені з продуктів нафтопереробки ароматичні вуглеводні. Роботи Л.Г. Гурвіча лягли в основу розробки процесів очищення нафтопродуктів. У 1890 році В.Г. Шухов і Гаврілов запатентували трубчасту нафтоперегінну установку безперервної дії, яка стала прообразом сучасних установок АТ і АВТ. У цьому методі передбачалася і можливість проведення процесу з розщеплюванням вуглеводнів нафти (крекінгу).

Одночасно з розвитком методів переробки нафти освоювалися нові райони її видобутку в Грозному, Фергані, на річці Ембі. У 1913 році видобуток нафти в Росії досяг 9 млн. т, з яких 82% добувалося в Баку.

Корінний переворот в методах переробки нафти відбувається після винаходу двигуна внутрішнього згорання. У зв'язку з цим, бензин, що не знаходив раніше промислового використання, стає з початку XX століття одним з найважливіших нафтопродуктів.

У Росії підприємства по переробці нафти спочатку були зосереджені на Кавказі: до 1917 року в Баку діяло 53 і в Грозному 6 заводів. З 1928 року в нафтопереробній промисловості країни вводять методи термічного крекінгу і будують нові установки в Баку, Грозному, Ярославлі, Батумі і Туапсе - всього 18 потужних АВТ і 23 установки крекінгу. До 1937 року число установок зростає, відповідно, до 46 і 73. Підвищується потужність АВТ, що досягає 1 млн.т в рік, зростає глибина крекінгування і вихід світлих продуктів. Одночасно розширюється географія нафтопереробної промисловості: будують заводи в Уфі, Саратові, Одесі, Хабаровську, Москві. Інтенсивно вводять в експлуатацію нафто-газо-проводи, створюючи єдину систему постачання.

У післявоєнний період будують нові нафтопереробні заводи в Уфі, Самарі, Омську, освоюється виробництво бензинів з високим октановим числом, в практику нафтопереробки упроваджують методи газофракціонування, алкілірування, селективного очищення масел. У 1950 році запрацювала перша установка каталітичного крекінгу, в 1958 році упроваджується процес каталітичного риформінгу. Широке використання отримують методи гідроочистки, карбамідної депарафінізації нафт, що дозволило переробляти високосірчисті нафти. Потреби кольорової металургії в електродному коксі викликали розвиток процесу коксування важких залишків, зокрема заміну малопродуктивних кубових установок на установки безперервного коксування.

Починаючи з 1965 року в країні розвиваються потужності вторинних процесів нафтопереробки, збільшується виробництво моторних палив. Так в 1970 році доля високооктанових бензинів складала вже 50,7% і продовжувала зростати. У подальші роки в нафтопереробній промисловості упроваджуються нові високопродуктивні процеси, комбіновані технологічні установки (ЕЛЗУ-АВТ), переробка нафти наближається до районів використання нафтопродуктів.

Зростаюча потреба в моторних паливах з високим октановим числом для двигунів з мірою стискування 9 – 10, викликала значне поглиблення переробки нафти з метою ефективнішого її використання і модернізації нафтопереробних заводів, що діяли. Це було досягнуто за рахунок інтенсивного впровадження в нафтопереробку нових термічних і каталітичних процесів, що дозволили в 1,5 – 1,8 разу збільшити вихід світлих продуктів. В результаті до 1989 року глибина переробки нафти, яка оцінюється кількістю цільових нафтопродуктів, що відбираються з нафти при її переробці:

$$\text{Глибина} = \frac{m_{\text{ціл.прод.}}}{m_{\text{нафта}}}$$

де: $m_{\text{ціл.прод.}} = m_{\text{нафта}} - (m_{\text{мазуту}} + m_{\text{газу}} + m_{\text{втрат}})$ досягла 80% перевищивши цей показник в США.

Унаслідок кризисних явищ в цілому, та в нафтопереробній промисловості зокрема, в даний час глибина переробки знизилася до 64% і

значно поступається глибині переробки в США (90%). Так, з однієї тонни нафти виробляється бензину, гасу і дизельного палива в США 700 кг, в РФ – 400 кг, а доля мазуту складає, відповідно, 80 і 400 кг.

Промислова переробка нафти і газових конденсатів на сучасних нафтопереробних заводах (НПЗ) здійснюється шляхом складної багатоступінчастої фізичної і хімічної переробки на окремих або комбінованих великотоннажних технологічних процесах (установках, цехах), призначених для отримання різних компонентів або асортиментів товарних нафтопродуктів.

Існує три основні напрями переробки нафті:

– паливне;

– паливно-масляне;

– нафтохімічне або комплексне (паливно-нафтохімічне або паливно-масляно-нафтохімічне).

При *паливному* напрямі нафта і газовий конденсат в основному переробляються на моторні і котельні палива. Переробка нафти на НПЗ паливного профілю може бути глибокою і неглибокою. Технологічна схема НПЗ з неглибокою переробкою відрізняється невеликим числом технологічних процесів і невеликим асортиментом нафтопродуктів. Вихід моторних палив за цією схемою не перевищує 55 … 60 % мас. і залежить в основному від фракційного складу нафтової сировини, що переробляється. Вихід котельного палива складає 30 ... 35 % мас.

При *глибокій переробці* прагнуть отримати максимально високий вихід високоякісних моторних палив шляхом залучення до їх виробництва залишків атмосферної і вакуумної перегонок, а також газів нафтозаводів. Вихід котельного палива в цьому варіанті зводиться до мінімуму. Глибина переробки нафти при цьому досягає до 70 ... 90 % мас.

По *паливно-масляному* варіанту переробки нафти разом з моторними паливами отримують різні сорти змащувальних масел. Для виробництва останніх підбирають зазвичай нафти з високим потенційним вмістом масляних фракцій з врахуванням їх якості. Нафтохімічна і комплексна переробка нафти передбачає разом з паливами і маслами виробництво сировини для нафтохімії (ароматичні вуглеводні, парафіни, сировина для піролізу, тощо), а у ряді випадків – випуск товарної продукції нафтохімічного синтезу.

Вибір конкретного напряму, відповідно, схем переробки нафтової сировини і асортименту нафтопродуктів, що випускаються, обумовлюється перш за все якістю нафти, її окремих паливних і масляних фракцій, вимогами до якості товарних нафтопродуктів, а також потребами в них даного економічного району.

Переробка нафти на НПЗ здійснюється за допомогою різних технологічних процесів, які можуть бути умовно розділені на наступні групи:

1) первинна переробка (знесолювання і зневоднення, атмосферна і атмосферно-вакуумна перегонка нафти, вторинна перегонка бензинів, дизельних і масляних фракцій);

2) термічні процеси (термічний крекінг, висбрекінг, коксування, піроліз);

3) термокаталітичні процеси (каталітичний крекінг і риформінг, гідроочистка, гідрокрекінг, селектоформінг);

4) процеси переробки нафтових газів (алкілірування, полімеризація, ізомеризація);

5) процеси виробництва масел і парафінів (деасфальтизація, депарафінізація, селективне очищення, адсорбційна і гідрогенізацій на доочистка);

6) процеси виробництва бітумів, пластичних мастил, присадок, нафтових кислот, сировини для отримання технічного вуглецю;

7) процеси виробництва ароматичних вуглеводнів (екстракція, гідродеалкілірування, деалформінг, диспропорціонування).

## 2.4. Загальна характеристика нафтохімічного комплексу

Нафти різних родовищ помітно відрізняються по фракційному складу – вмісту легких, середніх і важких дистилятів. Більшість нафти містять 15 – 25% бензинових фракцій, що википають до 180°С, і 45 – 55% фракцій, що переганяють до 300 – 350°С.

Загальний вміст алканів (парафіни) в нафті досягає 30 – 50%, циклоалканів (циклопарафіни, нафтени) – від 25 до 75%. Арени (ароматичні вуглеводні) містяться, як правило, в меншій кількості в порівнянні з алканами і циклоалканами (10 – 20%).

Співвідношення між групами вуглеводнів додають нафти різні властивості і впливають на вибір методу переробки нафти і номенклатуру отримуваних продуктів.

У перспективі велика частина нафтопродуктів (особливо енергетичних палив) може бути заміщена альтернативними енергоносіями, тоді як заміна нафтової сировини як джерела отримання нафтохімічних продуктів мало вірогідна. У зв'язку з цим відбувається інтеграція нафтопереробної і нафтохімічної промисловості і формування нафтохімічних комплексів.

Комбінування нафтопереробки (первинна переробка, каталітичний крекінг, риформінг) з нафтохімічними процесами (піроліз, синтез мономерів, виробництво пластмас) значно розширює можливості вибору оптимальних схем глибокої переробки нафти, підвищує гнучкість виробничих систем для отримання моторних палив або нафтохімічної сировини, сприяє збільшенню їх рентабельності. В даний час є велике число процесів і їх комбінацій, які потенційно можуть забезпечити глибину переробки нафти аж до 100%. Вибір структури нафтохімічного комплексу залежить від регіонального і загального попиту на нафтопродукти, від природи нафти, екологічних чинників. Структура одного з варіантів нафтохімічного комплексу показана на рис. 2.1.

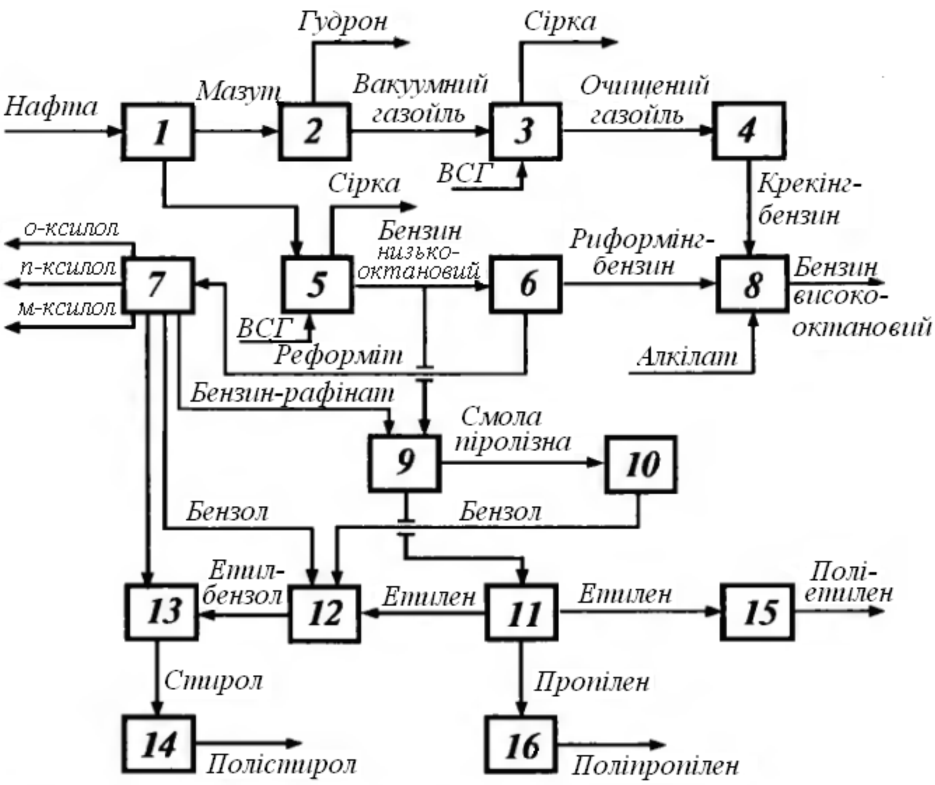



Рис. 2.1. Структура нафтохімічного комплексу:

*1* – первинна переробка нафти (у установках АВТ); *2* – вакуумна перегонка мазуту (у установках ВТ); *3* – гідроочистка вакуумного газойля; *4* – каталітичний крекінг газойля; *5* – гідроочистка бензину; *6* – риформінг бензину; *7* – розділення риформату; *8* – компаундує (змішення); *9* – піроліз бензину; *10* – переробка піролізної смоли; *11* – розділення газу піролізу; *12* – алкілірування бензолу; *13* – виробництво стиролу; *14* – виробництво полістиролу; *15* – виробництво поліетилену; *16* – виробництво поліпропілену; ВСГ – газ, що містить воду

### 2.5. Загальна схема переробки нафти

Принципова схема комплексної переробки нафти і залишкового продукту – мазуту представлені на рис. 2.2, 2.3.

*Пряма перегонка нафти* є процесом розділення її на окремі фракції, що відрізняються між собою в першу чергу температурою кипіння. Для цього нафту нагрівають, а пари, що утворюються, відбирають і конденсують по частинах. В результаті перегонки отримують паливні дистиляти і залишок, званий мазутом, який надалі може бути використаний для хімічної переробки або отримання змащувальних масел.

Процес прямої перегонки нафти проводять на установках безперервної дії, що дозволяють в єдиному технологічному процесі здійснити випарювання і фракціонування дистилятів.

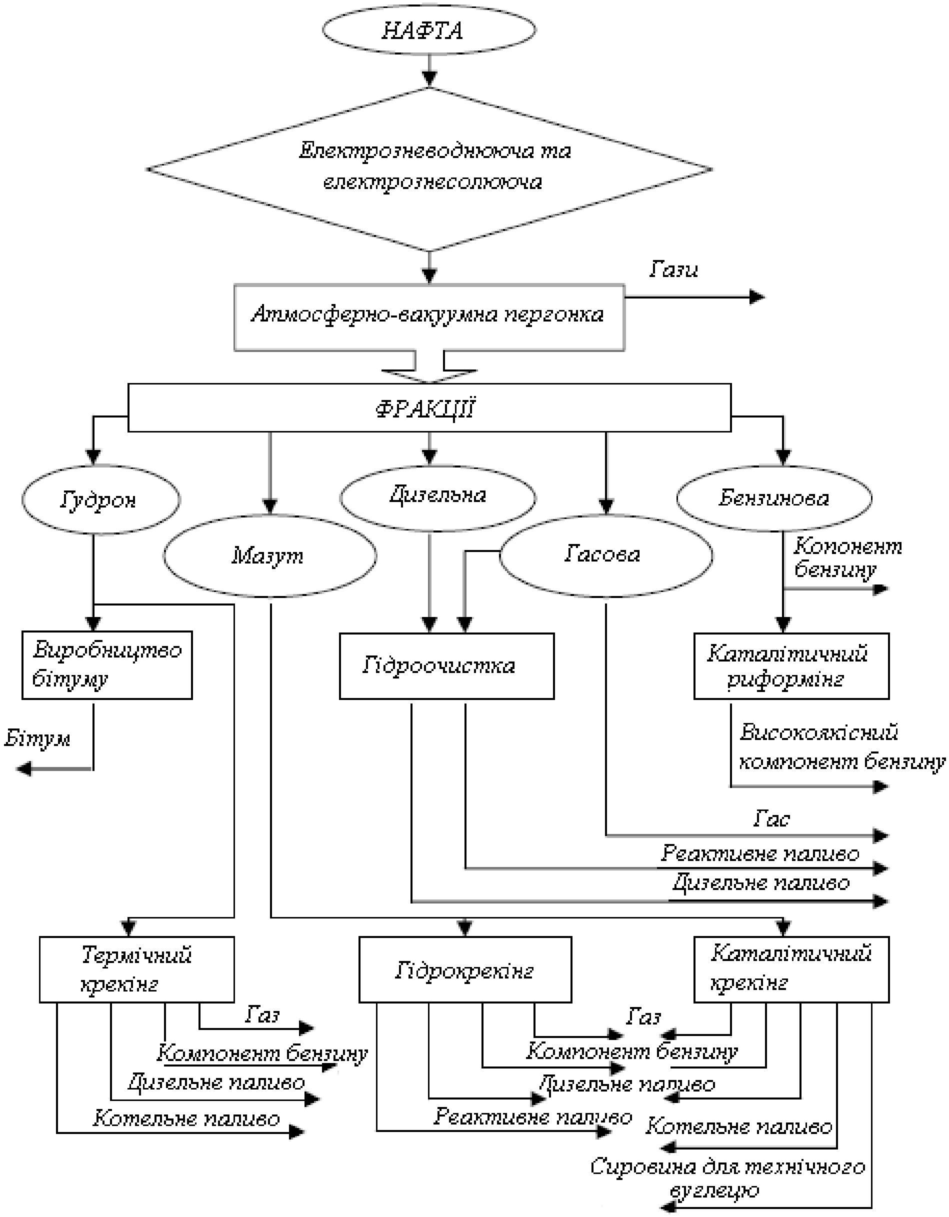



Рис. 2.2. Принципова схема комплексної переробки нафти

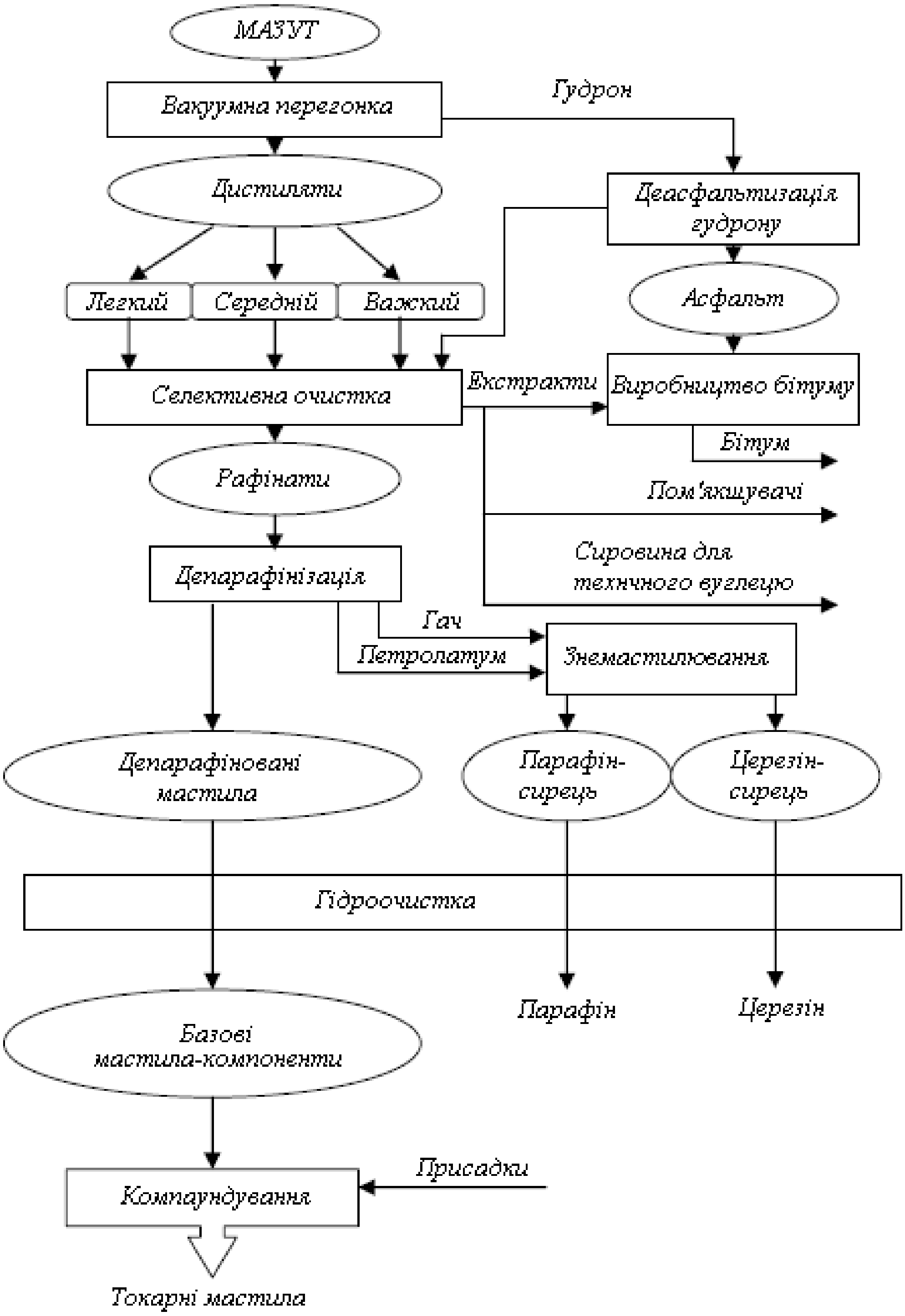



Рис. 2.3. Принципова схема переробки мазуту

## 2.6. Підготовка нафти до переробки та первинна перегонка

### 2.6.1. *Підготовка нафти до переробки*

Сира нафта, добута зі свердловин, містить попутні гази (50 – 100 $м^3$/т), воду пластову (200 – 300 кг/т) і розчинені у воді мінеральні солі (10 – 15 кг/т), які негативно позначаються на транспортуванні, зберіганні і подальшій переробці. Тому, підготовка нафти до переробки обов'язково включає наступні операції:

– видалення попутних (розчинених в нафті) газів або стабілізація

нафти;

– знесолювання нафти;

– зневоднення (дегідратація) нафти.

На крупних родовищах нафти ці операції об'єднані в єдину систему, що включає збір, транспортування і обробку нафти, газу і води. На рис. 2.4 представлена подібна система.

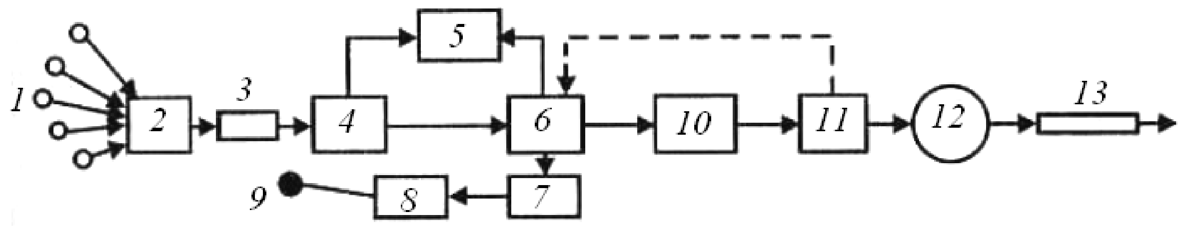



Рис. 2.4. Схема збору нафти, газу і води на нафтових промислах:
*1* – свердловини, *2* – групова установка виміру, *3* – колектор,
*4* –насосна станція дотискання, *5* – газопереробний завод, *6* – установка підготовки нафти, *7* – установка очищення води, *8* – насоси, *9* – нагнітальні свердловини, *10* – герметизовані резервуари, *11* – установка «Рубін»,
*12* – товарні резервуари, *13* – магістральний нафтопровід

Сира нафта зі свердловин *1* під власним тиском прямує до групових установок (ГЗУ) вимірів *2,* в яких нафтовий газ відділяється від рідини і заміряються кількості цих продуктів. Потім газ знов змішується з нафтою і водою і отримана суміш подається по колектору (завдовжки до 8 км) *3* в насосну станцію *4,* де газ відділяється від нафти. Газ надходить на газопереробний завод (ГПЗ) *5*, а частково дегазована нафта прямує на установку підготовки нафти (УПН) *6.* На УПН проводяться операції остаточної дегазації, знесолювання і зневоднення нафти. Газ далі прямує на ГПЗ, а вода – на установку очищення *7.* Очищена вода закачується насосами *8* в нафтовий пласт через нагнітальні свердловини *9.* Знесолена і зневоднена нафта з УПН потрапляє в герметизовані резервуари *10,* з яких насосами перекачується в установку «Рубін» для визначення якості і кількості нафти. При задовільному результаті нафта подається в товарні резервуари *12* і з них в магістральний нафтопровід *13,* який транспортує нафту на нафтопереробні заводи. При незадовільній якості підготовки нафти вона повертається з установки «Рубін» в УПН.

В даний час розробляються методи магістрального транспортування газонасичених нафт, тобто доставки споживачеві нафти і газу по одному трубопроводу. Це дозволяє зменшити витрату енергії на перекачування продукту за рахунок зниження його в'язкості і більш повно утилізувати попутні нафтові гази.

*Стабілізація нафти.* Сира нафта містить значну кількість розчинених в ній легких вуглеводнів $C_1$ – $C_4$. При транспортуванні і зберіганні нафти вони можуть виділятися, унаслідок чого склад нафти мінятиметься. Аби уникнути

втрати газу і разом з ним легких бензинових фракцій і запобігти забрудненню атмосфери, ці продукти треба удаляти з нафти до її переробки. Подібний процес виділення легких вуглеводнів з нафти у вигляді попутного газу називається *стабілізацією* нафти. Залежно від умов стабілізацію нафти здійснюють методом сепарації безпосередньо в районі її видобутку на установках вимірів, дотискних станціях і УПН (рис. 2.4), або на газопереробних заводах (рис. 2.6).

У першому випадку попутний газ відділяють від нафти багатоступінчастою сепарацією в сепараторах-газовіддільниках (траппах), в яких послідовно знижуються тиск і швидкість потоку нафти. В результаті відбувається десорбція газів, спільно з якими видаляються і потім конденсуються леткі рідкі вуглеводні, утворюючи «газовий конденсат». При стабілізації нафти за методом сепарації в нафті залишається до 2% вуглеводнів складу $C_1 - C_4$.

Принципова технологічна схема двоколонної установки стабілізації нафти приведена на рис. 2.5 (без насосів і детальної схеми теплообміну потоків).

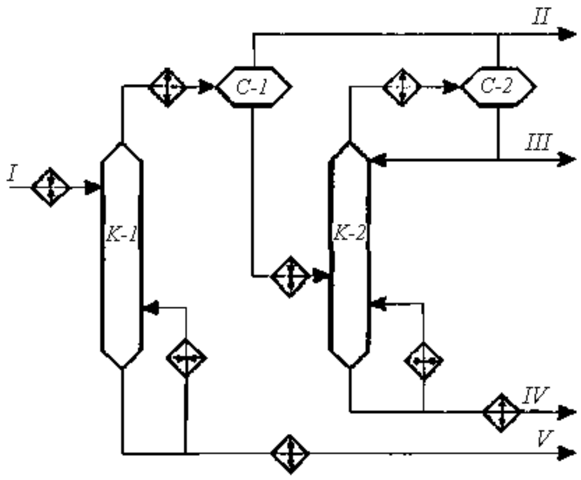



Рис. 2.5. Принципова схема установки стабілізації нафти:
*I* – нестабільна нафта; *II* – сухий газ; *III* – зріджений газ;
*IV* – газовий бензин; *V* – стабільна нафта

Нестабільну нафту з промислових резервуарів після нагріву в теплообміннику і паропідігрівачі до температури близько 60 °С подають на верхню тарілку першої стабілізаційної колони *К-1*. У *К-1* підтримується надлишковий тиск від 0,2 до 0,4 МПа з метою створення кращих умов для конденсації пари бензину водою або повітрям. Температуру низу *К-1* підтримують в межах 130 … 150 °С циркуляцією частини стабільної нафти, нагрітої в печі. Стабільну нафту, що виводиться з низу *К-1* після охолоджування в теплообміннику і холодильнику, направляють в резервуари і далі транспортують на НПЗ. Легкі фракції нафти, що виводяться з верху *К-1*, охолоджують в конденсаторі-холодильнику і подають в газосепаратор *С-1*, де зверху виводять сухий газ, що складається з метану і етану, а знизу – сконденсований бензин, який після нагріву в теплообміннику прямує в

колону *К-2* для стабілізації. Тиск в *К-2* підтримують в межах 1,3 … 1,5 МПа (тобто вище, ніж в *К-1*, оскільки тут потрібно конденсувати не бензин, а жирний газ, що складається в основному з пропану і частини бутану). Температуру низу *К-2* регулюють в межах 130 … 160 °С рециркуляцією частини стабілізованого бензину через паровий кип'ятильник. Необхідну температуру верху *К-2* (40 … 50 °С) забезпечують подачею частини зрідженого газу у вигляді холодного зрошування колони. З верху *К-2* виводять газ, важку частину якого (пропан і бутан) конденсують в конденсаторі-холодильнику і відділяють в газосепараторі *С-2* від сухої частини, що не сконденсувалася. Конденсат – зріджений газ – виводять з установки і транспортують на ГПЗ. Стабільний бензин, що виводиться з низу *К-2*, змішують із стабілізованою нафтою і направляють на НПЗ.

*Знесолювання і зневоднення* нафти. Видалення з нафти солей і води відбувається на промислових установках підготовки нафти і безпосередньо на нафтопереробних заводах (НПЗ).

У обох випадках процеси знесолювання і зневоднення нафти пов'язані з необхідністю руйнування емульсій, які утворює з нафтою вода. При цьому, на промислах руйнуються емульсії природного походження, нафти, що утворилися в процесі видобутку, а на заводі – штучні емульсії, отримані при багатократному промиванні нафти водою для видалення з неї солей. Після обробки вміст води і хлоридів металів в нафті знижується на першій стадії до 0,5 – 1,0% і 100 – 1800 мг/л відповідно, і на другій стадії до 0,05 – 0,1% і 3 – 5 мг/л.

Для руйнування нафтових емульсій використовуються механічні (відстоювання), термічні (нагрівання), хімічні і електричні методи. При *хімічному методі зневоднення* нагріту нафтову емульсію обробляють деемульгаторами. Як останні використовуються різні неіногенні ПАВ типа захисних колоїдів: оксиетильовані жирні кислоти, метил і карбоксиметилцелюлоза, лигносульфонові кислоти і ін. Найбільш ефективне видалення солей і води досягається при електротермохімічному методі знесолювання, в якому поєднуються термохімічне відстоювання і руйнування емульсії в електричному полі.

Установки *електротермохімічного* видалення солей і води або *електрознесолюючі установки,* (ЕЛЗУ), використовуються як на промислах, так і на нафтоперегінних заводах. У цьому методі руйнування нафтової емульсії відбувається в апаратах – електродегидрататорах під впливом змінного струму напругою 30 – 45 кВ, що викликає пересування і злипання крапель води, що містять солі, і її відділення від нафти. На рис. 2.6 представлена принципова схема ЕЛЗУ.

Нафта з сировинного резервуару *1* з добавками деемульгатора і слабкого лужного або содового розчину проходить через теплообмінник *2,* підігрівається в підігрівачі *3* і потрапляє в змішувач *4,* в якому до нафти додається вода. Емульсія, що утворилася, послідовно проходить електродегидрататори *5* і *6,* в яких від нафти відділяється основна маса води і розчинених в ній солей, унаслідок чого вміст їх знижується в 8 – 10 разів.

Знесолена нафта проходить теплообмінник *2* і після охолоджування в холодильнику *7* надходить в збірник *8*. Вода, що відокремилася в електродегидрататорах відстоюється в нафтовідділювачі *9* і прямує на очищення, а нафта, що відокремилася, приєднується до нафти, що подається в ЕЛЗУ.

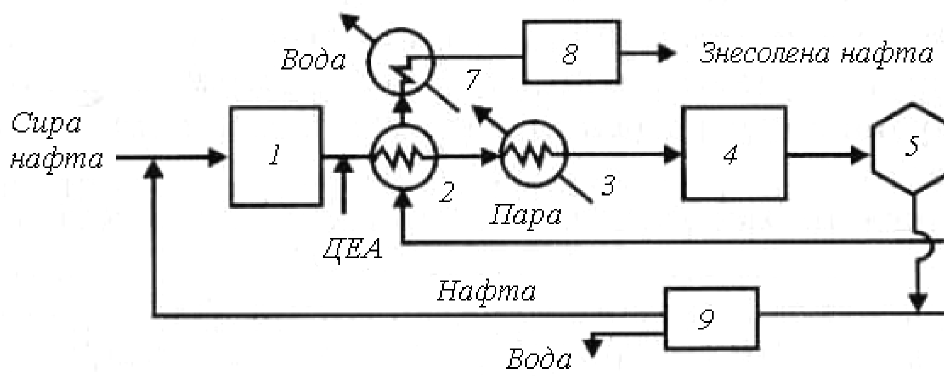



Рис. 2.6. Принципова схема ЕЛЗУ:

*1* – резервуар нафти, *2* – теплообмінник, *3* – підігрівач, *4* – змішувач, *5* – електродегидрататор I рівня, *6* – електродегидрататор II рівня, *7* – холодильник, *8* – збірник знесоленої нафти, *9* – нафтовідділювач

Знесолювання і зневоднення нафти збільшує терміни міжремонтної роботи установок перегонки нафти і знижує витрату тепла, а також зменшує витрату реагентів і каталізаторів в процесах вторинної переробки нафтопродуктів.

### *2.6.2 Первинна перегонка нафти*

Існують *первинні* та *вторинні* методи переробки нафти. *Первинними* є процеси розділення нафти на фракції перегонкою, *вторинні* процеси – це деструктивна (хімічна) переробка нафти і очищення нафтопродуктів (фракції перегонки розрізняються інтервалом температур кипіння компонентів).

До первинної перегонки відносять процеси атмосферної перегонки нафти і вакуумної перегонки мазуту. Їх призначення полягає в розділенні нафти на фракції для подальшої їх переробки або використання як товарних продуктів. Первинну перегонку здійснюють відповідно в атмосферних *трубчастих* (АТ) і *вакуумних трубчастих* (ВТ) або *атмосферно-вакуумних трубчастих* (АВТ) установках.

На установках АТ здійснюють неглибоку переробку нафти із отриманням бензинових, гасових, дизельних фракцій і мазуту. Установки ВТ призначені для поглиблення переробки нафти. Отримувані в них з мазуту газойлеві, масляні фракції і гудрон використовують як сировину в процесах вторинної переробки нафти для виробництва змащувальних масел, коксу, бітуму та інших нафтопродуктів.

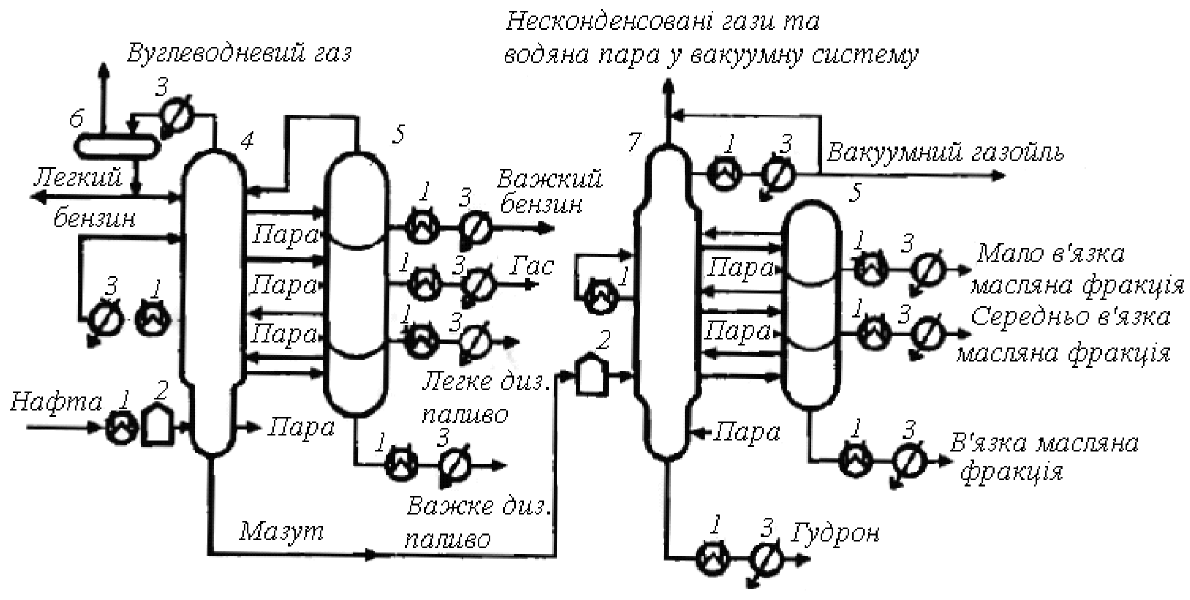



Рис. 2.7. Схема установки первинної перегонки нафти (АВТ паливно-масляна): *1* – теплообмінник; *2* – трубчаста піч; *3* – холодильник, конденсатор-холодильник; *4* – атмосферна колона; *5* – відгінна колона; *6* – газосепаратор; 7 – вакуумна колона

На установках АТ здійснюють неглибоку переробку нафти із отриманням бензинових, гасових, дизельних фракцій і мазуту. Установки ВТ призначені для поглиблення переробки нафти. Отримувані в них з мазуту газойлеві, масляні фракції і гудрон використовують як сировину в процесах вторинної переробки нафти для виробництва змащувальних масел, коксу, бітуму та інших нафтопродуктів.

Принципова схема установки АВТ первинної перегонки нафти показана на рис. 2.7. Нижче приведений склад (у %) продуктів перегонки західносибірської нафти на установці АВТ-6 (потужність по сировині, що переробляється, 6 млн т/рік):

| | |
|---|---|
| Газ | 1,1 |
| Фракції, °С, в % | |
| до 62 | 4,1 |
| 62 – 85 | 2,4 |
| 85 – 120 | 4,5 |
| 120 – 140 | 3,0 |
| 140 – 180 | 6,0 |
| 180 – 240 | 9,5 |
| 240 – 350 | 19,0 |
| 350 – 460 | 21,0 |
| Гудрон | 28,4 |
| Втрати | 1,0 |

*Вуглеводневий газ* складається переважно з пропану і бутану, який в розчиненому вигляді міститься в нафті, що йде на переробку. Пропан-

бутанову фракцію використовують для виробництва індивідуальних вуглеводнів на газофракціонуючих установках та як побутове паливо.

*Бензинові фракції* (62 – 180°С) служать сировиною у вторинних процесах ізомеризації, каталітичного риформінгу з метою виробництва індивідуальних ароматичних вуглеводнів (бензолу, толуолу, ксилолів), високооктанових компонентів автомобільних і авіаційних бензинів; їх застосовують як сировину піролізу при отриманні етилену.

*Гасові фракції* (120 – 240°С) використовуються як паливо для реактивних двигунів у вигляді освітленого гасу і для виробництва лаків і фарб (уайт-спірит).

*Дизельні фракції* (140 – 340°С) служать дизельним паливом і сировиною для отримання рідких парафінів депарафінізацією.

*Мазут* – залишок атмосферної перегонки нафти – використовується як котельне паливо і як сировина у вторинних процесах переробки (каталітичний крекінг, гідрокрекінг).

*Гудрон* – залишок вакуумної переробки мазуту – піддається деасфальтизації, коксуванню з метою поглиблення переробки нафти і використовується у виробництві бітуму.

Останнім часом нафта переробляється на комбінованих установках, що поєднують процеси первинної перегонки нафти з термічними і каталітичними процесами. Комбіновані установки вимагають менших капіталовкладень, чим роздільні установки еквівалентної потужності. Вони економічні за експлуатаційними витратами, оскільки раціонально використовують тепло потоків і внаслідок цього витрачають менше первинного тепла, води і електроенергії. У установках ЛК-6У комбінується перегонка нафти з гідроочисткою, каталітичним риформінгом і газофракціонуванням. Потужність цих установок по переробці нафти складає 6 млн т/рік.

## 2.7. Вторинна переробка нафти

До 1940 р. для деструктивної переробки нафтової сировини застосовувалися виключно термічні методи. В даний час 90% нафт переробляється з використанням термокаталітичних процесів, таких, як каталітичний крекінг, риформінг, гідрогеноліз сірчистих з'єднань.

Використання каталізаторів в процесах нафтопереробки дозволило різко збільшити вихід з нафти цінних продуктів і підвищити їх якість і, крім того, виробляти значну кількість ароматичних вуглеводнів для потреб хімічної промисловості.

Каталітичні процеси менш енергоємні в порівнянні з термічними, протікають з більшою швидкістю при нижчих температурах і тисках. Первинний розвиток і промислове використання отримав каталітичний крекінг.

### *2.7.1. Каталітичний крекінг нафтопродуктів*

*Каталітичний крекінг* призначений для переробки важких фракцій (температури кипіння від 280 до 800 К) дистилятів із отриманням

високооктанового бензину і дизельного палива.

Процес здійснюють при температурі 800 – 820 К, тиску 0,15 – 0,20 МПа з використанням дрібнодисперсного цеолітного каталізатора.

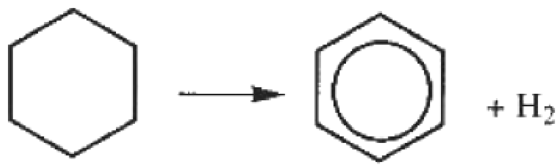
Реакції вуглеводнів на каталізаторах каталітичного крекінгу протікають по ланцюговому карбокатіонному механізму. Разом з крекінгом вуглеводні в умовах процесу вступають в реакції алкілірування, деалкілування, ізомеризації, полімеризації, гідрування.

Основні реакції:

крекінг парафінових вуглеводнів

$$C_{24}H_{50} \rightarrow C_2H_4 + C_{22}H_{46}\,;$$

дегідрування парафінових і нафтенових вуглеводнів



ізомеризація парафінових вуглеводнів

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - C\,H_2 - CH_3 \rightarrow \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH_2}} - CH_2 - CH_2 - CH_3\,.$$

Механізм каталітичного крекінгу значно відрізняється від механізму термічного крекінгу, що обумовлене як специфічністю дії каталізатора, так і кінетичними чинниками. Основні особливості механізму каталітичного крекінгу наступні.

**1. Послідовність, відповідно до якої різні класи вуглеводнів вступають в реакції каталітичного крекінгу, інша, чим при термічному крекінгу.** Нижче приведені ряди основних груп вуглеводнів по убуванню їх схильності до перетворень при термічному і каталітичному крекінгу:

*Термічний крекінг:* алкани > циклоалкани > алкени > алкілірувані арени

*Каталітичний* крекінг: алкени > арени з великим числом бічних ланцюгів > циклоалкани > алкани

Вказана послідовність пояснюється вибірковістю адсорбції різних вуглеводнів на поверхні каталізатора. В першу чергу на каталізаторі адсорбуються ненасичені, багаті енергією сполуки: діалкени, алкени, арени; найменшою адсорбційною здатністю володіють алкани. Прискорення реакцій крекінгу у присутності каталізаторів для алкенів і аренів в сотні і навіть тисячі разів перевищує прискорення розщеплювання алканів. Селективна адсорбція обумовлює ступінчастий послідовний хід процесу, при якому вуглеводні, сильно сорбуємі каталізатором, гальмують розщеплювання слабко сорбуємих речовин. При термічному ж крекінгу всі компоненти сировини зазнають перетворення одночасно.

**2. Розвиток процесів перерозподілу або диспропорціонування водню.** Молекули вуглеводнів, адсорбовані на каталізаторі, схильні дегідруватися, що приводить до збільшення ненасиченості і, як наслідок, до міцнішої адсорбції на каталізаторі. В результаті алкени, що знов утворилися,

починають полімеризуватися і перетворюватися на кінцевий продукт процесу – кокс. При цьому водень, що втрачається молекулами, адсорбованими на каталізаторі, насичує різні осколки молекул і перш за все ізомеризовані алкени. Отже, одні молекули втрачають водень, інші насичуються ним, в чому і полягає процес диспропорціонування. Поступово всі активні центри каталізатора закриваються коксом, що спричиняє за собою необхідність відновлення його активності (регенерації каталізатора). Кокс – неминучий продукт основного каталітичного процесу; при термічному ж крекінгу кокс утворюється в результаті вторинних хімічних перетворень і є продуктом побічних високотемпературних реакцій конденсації.

**3. Значний розвиток реакцій ізомеризації**. В результаті ізомеризації ненасичених осколків і подальшого насичення їх воднем в продуктах крекінгу накопичуються ізоалкени, зокрема для крекінг-газу характерний високий вміст ізобутану.

Особливості механізму каталітичного крекінгу різко позначаються на складі і властивостях кінцевих продуктів. Так, в газі менше низькомолекулярних компонентів, але більше ізобутану. Бензини збагачуються ізоалканами і ароматичними вуглеводнями. Основними перевагами каталітичного крекінгу перед термічним є вища швидкість реакцій у присутності каталізатора і велика цінність отримуваних продуктів.

Таблиця 2.1. Порівняльна оцінка процесів термічного і каталітичного крекінгу

| Умови процесу | Термічний крекінг | Каталітичний крекінг |
|---|---|---|
| Температура °С | 470 – 540 | 450 – 525 |
| Тиск, МПа | 2,0 – 2,7 | 0,06 – 0,14 |
| Характеристика продуктів: | | |
| газ | В основному фракція $C_1 – C_2$ | В основному фракція $C_3 – C_5$ |
| бензин | Містить значну кількість алканів нормальної будови, алкенів і дієнів, октанове число 66—68 | Містить багато розгалужених алканів і аренів, октанове число 78–85 |

Каталітичний крекінг здійснюють на установках з рухомим кульковим каталізатором і з пилоподібним або мікросферичним каталізатором в киплячому шарі.

Першими каталізаторами каталітичного крекінга були природні глини – аморфні алюмосилікати ($Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot H_2O + nH_2O$). Ці каталізатори термічно малостійкі і дають невисокий вихід бензину – не вище 20 – 30%.

В даний час природні алюмосилікати практично повністю витиснені синтетичними кристалічними алюмосилікатними каталізаторами, що містять

в своєму складі цеоліти (5 – 20 %). Використання цеолітних каталізаторів дозволило збільшити вихід бензину до 45 – 50% без погіршення інших показників процесу.

Каталізатори каталітичного крекінгу повинні мати високу механічну міцність, стійкість до стирання, до дії водяної пари, високої температури і різким її змінам.

Особливістю каталізаторів каталітичного крекінгу є їх швидка дезактивація. Пори каталізатора насичуються коксом через 10 – 15 хв. роботи. Тому необхідно чергувати крекінг з регенерацією каталізатора, яка полягає у випалюванні коксу і смолистих відкладень з поверхні каталізатора повітрям при 540 – 580 °С. Тому процес проводять в прямоточному реакторі з регенератором. Для оберігання каталізатора від місцевих перегрівів повітря при цьому розбавляють інертними газами.

Схема реакторно-регенераторного блоку приведена на рис. 2.8.

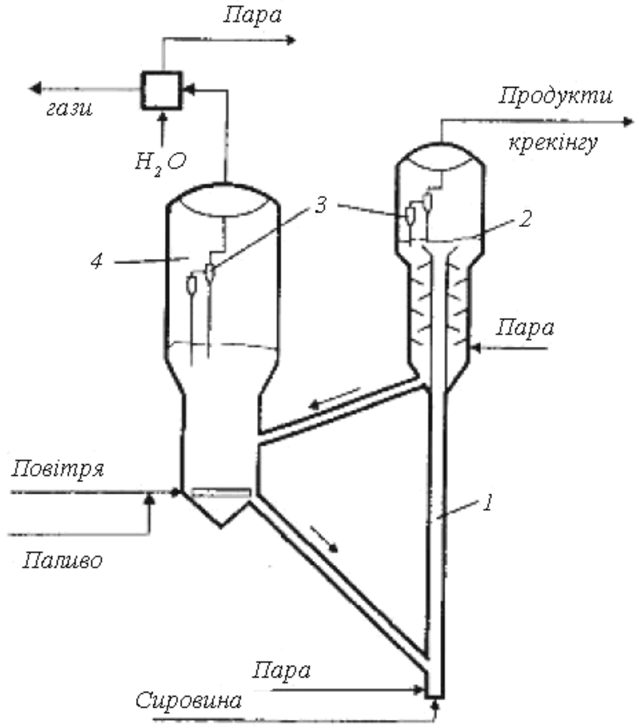



Рис. 2.8. Схема реакторно-регенераторного блоку установки каталітичного крекінгу:
*1* – ліфт-реактор; *2* – реактор-сепаратор; *3* – циклони; *4* - регенератор

Нагріта в трубчастій печі сировина змішується з розігрітим регенерованим каталізатором і потрапляє в ліфт-реактор *1*. Процес протікає у висхідному шарі каталізатора, який одночасно виконує функцію теплоносія. У реакторі-сепараторові *2* продукти крекінгу під дією перегрітої пари десорбуються з поверхні каталізатора, відділяються від нього в циклонах *3* і прямують на ректифікацію. Закоксований каталізатор відновлюється в регенераторі *4* шляхом випалювання коксу киснем повітря, після чого повертається в реактор *1*.

Широкого поширення набули установки каталітичного крекінгу в

киплячому шарі. Каталізатор, для цих цілей, виготовляють у вигляді дрібних кульок (20 – 80 мкм) або часток неправильної форми (12 – 120 мкм). Технологічна схема установки приведена на рис. 2.9.

Сировина нагрівається в печі *1*, змішується з рециркулятом і подається в підіймальний стояк каталізаторопровода, по якому каталізатор, сировина і рециркулят поступають в реактор *3*. Процес крекінгування починається ще в стояку і закінчується в киплячому шарі реактора. Пари продуктів реакції і водяна пара, що подається у відпарну зону, вирушають через верхній штуцер реактора і поступають в нижню частину ректифікаційної колони *4*. З верху колони відводяться газ, водяні пари і пари бензину. З низу колони насосом в реактор відкачується важкий газойль із зваженим в нім каталізаторним пилом.

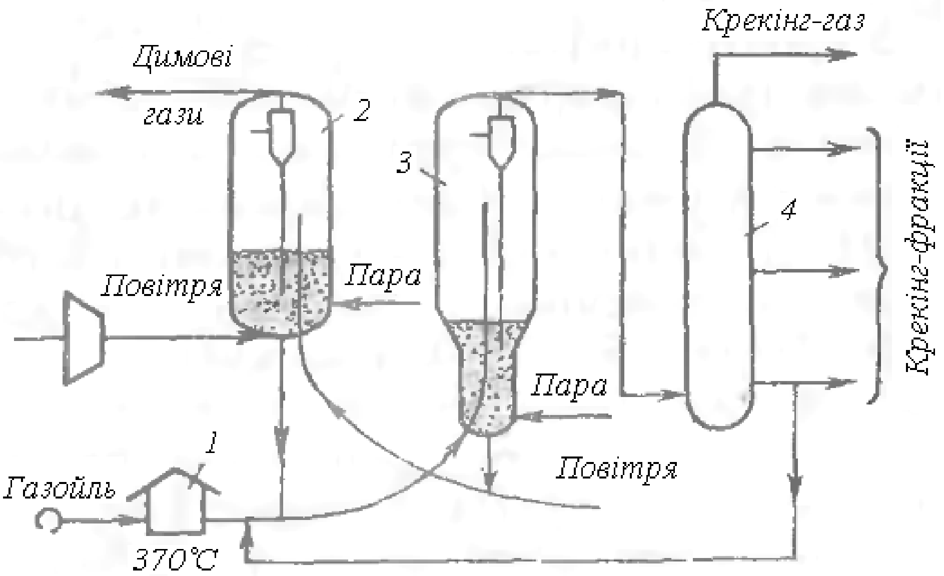



Рис 2.9**.** Схема каталітичного крекінгу в псевдозрідженому шарі:
*1* – трубчаста піч; *2* – регенератор з псевдозрідженим шаром твердої фази, *3* – реактор з висхідним потоком, *4* – ректифікаційна колона

Каталізатор з киплячого шару реактора повільно опускається у відпарну зону, куди подають водяну пару, за допомогою якої з поверхні видаляються пари нафтопродуктів. Далі каталізатор надходить в каталізаторопровод, звідки повітряний потік піднімає його в регенератор *2*. Основна частина повітря для випалу коксу подається безпосередньо в регенератор. Для знімання надлишкової теплоти в змійовики регенератора підводять пару або воду. Димові гази, що утворилися при випалі коксу, відводять зверху і направляють в котел-утилізатор, а потім в електрофільтр для уловлювання каталізаторного пилу.

Для збільшення середньої швидкості руху каталізатора може бути застосований реактор з висхідним або напівкрізним потоком каталізатора.

### *2.7.2. Каталітичний риформінг нафтопродуктів*

Каталітичний риформінг використовують для підвищення октанового

числа бензинових фракцій і для отримання аренів, що є цінною сировиною нафтохімічного синтезу

Основні цілі *каталітичного риформінгу* вуглеводнів в нафтохімічному комплексі наступні:

1) перетворення низькооктанових бензинових фракцій в каталізат – високооктанові компоненти бензину;

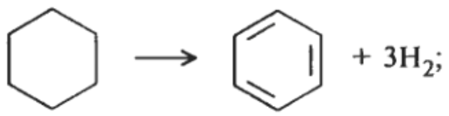
2) перетворення бензинових фракцій в каталізат, з якого виділяють ароматичні вуглеводні – бензол, толуол, етилбензол, ізомери ксилолу.

В процесі риформінгу молекули вуглеводнів піддаються перебудові (реформуються) без зміни числа вуглецевих атомів в молекулі. У основі процесу лежать реакції, відкриті та вивчені радянськими ученими: дегідрування циклоалканів (нафтенів) в арени (Н.Д. Зелінський і його школа) і дегідроциклізація (дегідрування, зв'язане з циклізацією) алканів (Б.А. Казанський, А.Ф. Плате, Б.Л. Молдавський).

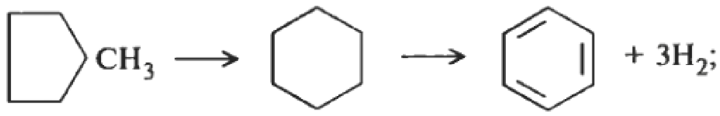
Каталітичний риформінг проводять в середовищі водню при високих температурах (480 – 530°С), порівняно низьких тисках (2 – 4 МПа) та із застосуванням спеціальних каталізаторів. У процесі утворюється надлишкова кількість водню, яка виводиться у вигляді газу, який містить водень (до 80% $H_2$**)** і використовується для процесів гідрування.

*Каталітичний риформінг* – складний хімічний процес, в якому протікають реакції, що приводять до утворення ароматичних вуглеводнів:

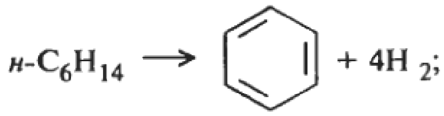
дегідрування шестичленних нафтенів




дегідроізомеризація пятічленних нафтенів

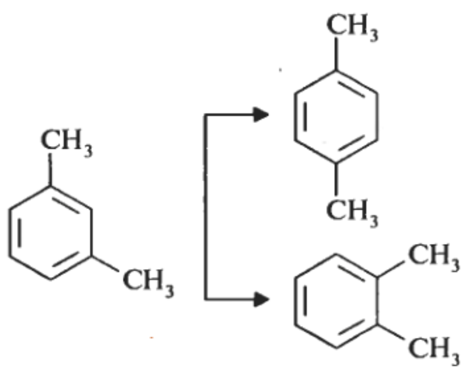



дегідроциклізація (ароматизація) парафінів




ізомеризація парафінів і ароматичних вуглеводнів

$$н\text{-}C_6H_{14} \rightarrow изо\text{-}C_6H_{14};$$



Основні реакції каталітичного риформінгу – дегідрування нафтенів і дегідроциклізація парафінів – протікають із значним тепловим ефектом. Теплота дегідрування метилциклогексану в толуол при робочій температурі 800 К складає 2212 кДж/кг, а дегідрування *н–гептану* в толуол – 2539 кДж/кг.

Основні реакції ароматизації в процесі риформінгу супроводжуються ізомеризацією і гідрокрекінгом вуглеводнів. Теплота реакцій ізомеризації невелика, а гідрокрекінг протікає з виділенням тепла, яке частково компенсує ендотермічний ефект основних реакцій риформінгу.

Реакції ароматизації є високотемпературними. Температура процесу риформінгу залежить від каталізатора і досягає 740 – 800 К.

Виходячи з термодинаміки, в процесі риформінгу підвищення тиску перешкоджає ароматизації сировини. Проте високий тиск водню виявляється необхідним для насичення неграничних вуглеводнів в побічних реакціях крекінгу. В разі низького парціального тиску водню на поверхні каталізатора відбувається ущільнення ненасичених вуглеводнів з утворенням коксу. Підвищений тиск і надлишок водню в процесі перешкоджають коксоутворенню. Високий парціальний тиск водню досягається циркуляцією газу, який містить водень та отримується в ході риформінгу.

Молярні співвідношення циркулюючого газу, який містить водень і рідкофазної вуглеводневої сировини знаходяться в межах від 6:1 до 10:1. Збільшення вмісту водню за рахунок підвищення кратності циркуляції підвищує витрату енергії на компримування циркулюючого газу і витраті палива в трубчастій печі для підігрівання цього газу. Оптимальна концентрація водню в циркулюючому газі складає 80 – 90% (об.).

У каталітичному риформінгу застосовують гетерогенні біфункціональні каталізатори. Ці каталізатори містять метали (платину, платину і реній, платину і іридій), вони каталізують реакції дегідрування і гідрування. Носієм каталізаторів служить промоутований галогенами оксид алюмінію, що володіє кислотними властивостями і що каталізує реакції ізомеризації і крекінгу вуглеводнів. На каталізаторах риформінгу протікають також реакції дегідроциклізації парафінових вуглеводнів.

У промисловості для риформінгу застосовують платинові (носій – оксид алюмінію, промоутований фтором або хлором; алюмосилікат; цеоліт і ін.) або поліметалеві каталізатори, що містять окрім платини інші метали: реній, іридій, кадмій, свинець, паладій, германій (носії ті ж). Як промотори, що збільшують активність, селективність і термічну стабільність, запропоновані також рідкі елементи – ітрій і церій.

У промисловості використовують алюмоплатинові каталізатори АП - 56 і АП-64, які містять відповідно 0,65% і 0,64% платини, нанесеної на $\gamma$–$Al_2O_3$. Найбільш широкого поширення набув алюмоплатиновий каталізатор, а сам процес риформінгу на цьому каталізаторі відомий під назвою платформінгу. Вміст платини в каталізаторі складає 0,3 – 0,65 %. Підвищення вмісту платини підвищує активність каталізатора і приводить до збільшення октанового числа бензину. Чинниками, що обмежують вміст платини в

каталізаторі, є прискорення реакцій деметилування і розщеплювання циклоалканів, що зменшують вихід бензину, а також її висока вартість.

Каталізатори платформінгу можуть стабільно працювати без регенерації від 6 місяців до 1 року, але проявляють високу чутливість до сірчистих і азотистих з'єднань, домішок свинцю і миш'яку. Небажаною домішкою в сировині є волога, яка вступає у взаємодію з хлором каталізатора. Хлороводень, що утворюється при цьому викликає сильну корозію устаткування. Для збільшення терміну служби каталізатора сировину платформінгу піддають гідроочистці і осушенню. Регенерація дезактивованого каталізатора здійснюється повільним випалюванням коксу.

Поліметалеві каталізатори мають стабільність біметалічних і характеризуються більшою селективністю і ефективністю. Стабільність каталізатора підвищується при добавці рідкоземельних елементів, що забезпечують високу дисперсність платини. Розроблені каталізатори, менш вимогливі до вмісту в сировині вологи, з'єднань сірки і азоту.

Основними продуктами процесу є газ, який містить водень і рідка фракція – риформат. Водень використовують частково для заповнення втрат циркулюючого газу, який містить водень. Велика ж частина його прямує на установки гідрокрекінгу і гідроочистки нафтопродуктів. Вихід водню з концентрацією 90% в процесі платформінгу складає 0,7 – 1,5%.

Риформат використовують як високооктановий компонент автомобільних бензинів (октанове число 95) або направляють на виділення аренів. З бензинів каталітичного риформінгу можна виділити індивідуальні арени: бензол, толуол, етилбензол, всі ізомери ксилолів, нафталін, псевдокумол і деякі інші продукти, які використовують в органічному синтезі. Для виділення вуглеводнів застосовують екстракцію.

Платформінг здійснюють при 470 – 540 °С і тиску 2 – 4 МПа в середовищі газу, який містить водень. Основні реакції риформінгу зворотні та ендотермічні, в цілому процес каталітичного риформінгу також ендотермічний. Отже, в реакторі при проведенні процесу з нерухомим шаром каталізатора температура по ходу потоку знижується.

Пониження температури веде до зменшення рівноважних мір перетворення і швидкості реакцій. Для забезпечення оптимальних умов ведення процесу його здійснюють в трьох сполучених реакторах з попереднім підігріванням вихідної суміші на вході в кожен з них. Оскільки реакції дегідрогенізації ендотермічні, реакційна суміш швидко охолоджується. У першому по напряму сировинного потоку реакторі кількість каталізатора має бути значно менше, чим в останніх, оскільки зважаючи на велику концентрацію реагентів реакції протікають в нім надзвичайно швидко і поглинання теплоти найбільш великі. Кількість каталізатора у відсотках від загального його завантаження між реакторами розподіляється відносно 15:35:50. Зміна температури в останньому реакторі, що містить до половини загальної кількості каталізатора, саме незначне, оскільки збільшується вихід продуктів гідрокрекінгу, що супроводжується виділенням теплоти. У таблиці 2.2 приведені умови роботи установок

риформінгу за схемою з трьома реакторами. Процес здійснюють також на циклічних установках з регенерацією і на установках з рухомим каталізатором, що безперервно регенерується в спеціальному апараті.

Таблиця 2.2. Показники роботи установки риформінгу за схемою з трьома реакторами

| Показники роботи установки | Реактор | | |
|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 |
| Температура. °С:<br>на вході<br>на виході | <br>502<br>433 | <br>502<br>472 | <br>502<br>496 |
| Падіння температури, °С | 69 | 31 | 6 |
| Кількість каталізатора. % від загального завантаження | 15 | 35 | 50 |
| Октанове число | 65,5 | 79,5 | 90,0 |
| Основні реакція | Дегідрогенізація, дегідроізомерізація | Дегідрогенізація, дегідроізомеризація, гідрокрекінг, дегідроциклізація | Гідрокрекінг, дегідроциклізація |

Каталітичний риформінг, основні реакції якого ендотермічні, здійснюють в адіабатичних реакторах. Реакторний блок промислових установок ріформінга зазвичай складається з трьох або чотирьох послідовно працюючих реакторів з проміжним підігрівом парогазової суміші в печі. Технологічна схема установки риформінгу представлена на рис. 2.10.

Робота установки характеризується наступними показниками:

| | |
|---|---|
| Каталізатор | АП – 64 |
| Температура на вході в реактор, ºС | 480 |
| Перепад температури в реакторі, град | 60 |
| Тиск, МПа | 3,5 |
| Об'ємна швидкість, год $^{-1}$ | 1,5 |
| Кратність циркуляції | 1800 |
| Вміст нафтенів в сировині % (мас.) | 36 |
| Вихід каталізату % (мас.) | 77 |
| Вміст ароматичних вуглеводнів в каталізаті % (мас.) | 64 |

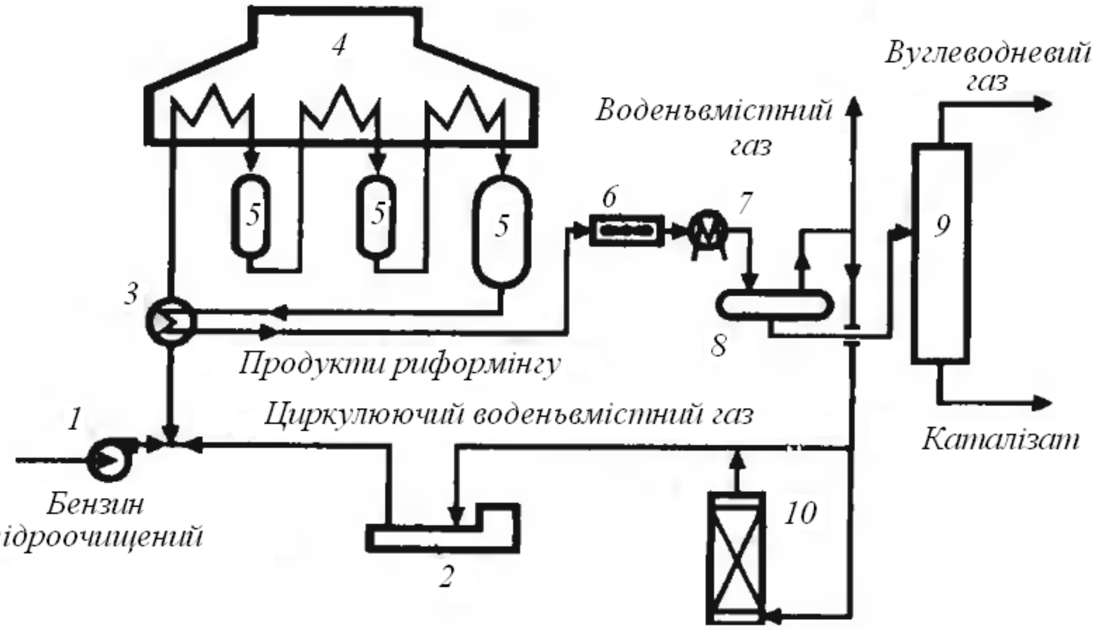



Рис. 2.10. Схема установки каталітичного риформінгу:
*1* – сировинний насос; *2* – циркуляційний компресор; *3* – теплообмінник; *4* – багатокамерна трубчаста піч; *5* – реактори; *6* – повітряний холодильник; *7* – водяний холодильник; *8* – сепаратор; *9* – стабілізаційна колона; *10* – адсорбер-осушувач

На установках риформінгу з продуктивністю по бензолу 600 тис. т в рік адіабатичний реактор з аксіальним проходом реакційної суміші має внутрішній діаметр корпусу 3 м і висоту 9,4 м. Корпус виготовлений з вуглецевої сталі, внутрішнє футерування завтовшки 0,15 м виконане з жаротривкого торкрет-бетону. Перепад тиску досягає 1,6 МПа. Для установок потужністю 1 млн. т сировини в рік зниження гідравлічного опору досягається використанням реакторів з циліндровим шаром каталізатора і радіальним ходом газу. Під час роботи каталізатор в реакторі риформінгу дезактивувався продуктами ущільнення (коксом), тому періодично проводиться його окислювальна регенерація.

В установках риформінгу застосовують печі різної конструкції. Найбільшу ефективність мають вертикальні печі з двостороннім опроміненням змійовика. Циркуляцію газу, який містить водень, здійснюють за допомогою відцентрових компресорів з приводом від електродвигуна або парової турбіни.

Каталізат процесу риформінгу переробляють за схемою нафтохімічного комплексу по двох альтернативних варіантах:

– отримання автомобільного бензину;

– отримання ароматичних вуглеводнів (бензол, толуол, етилбензол, ізомери ксилолу).

При здійсненні першого варіанту додатково проводиться стабілізація бензину, пов'язана з видаленням газів, – пропану і бутану. У другому варіанті

ароматичні вуглеводні виділяють з каталізата вибірковими розчинниками. Найчастіше застосовують для цієї мети діетиленгліколь, триетиленгліколь і сульфолан. Останнім часом використовують N – метилпирролідол, який володіє підвищеною вибірковістю і дозволяє отримати ароматичні вуглеводні підвищеної концентрації. Схема екстракції ароматичних вуглеводнів представлена на рис. 2.11.

Звільнена від розчинника неароматична частина каталізату називається рафінатом і представлена сумішшю парафінових вуглеводнів нормальної та ізоюудови: ізопарафіни – 51,7%, *н*-парафіни– 36,5%, нафтени – 10,7%, ароматичні вуглеводні – 1,1%. Рафінат використовують як сировину процесу піролізу у виробництві олефінів або при отриманні розчинників для різних галузей народного господарства.

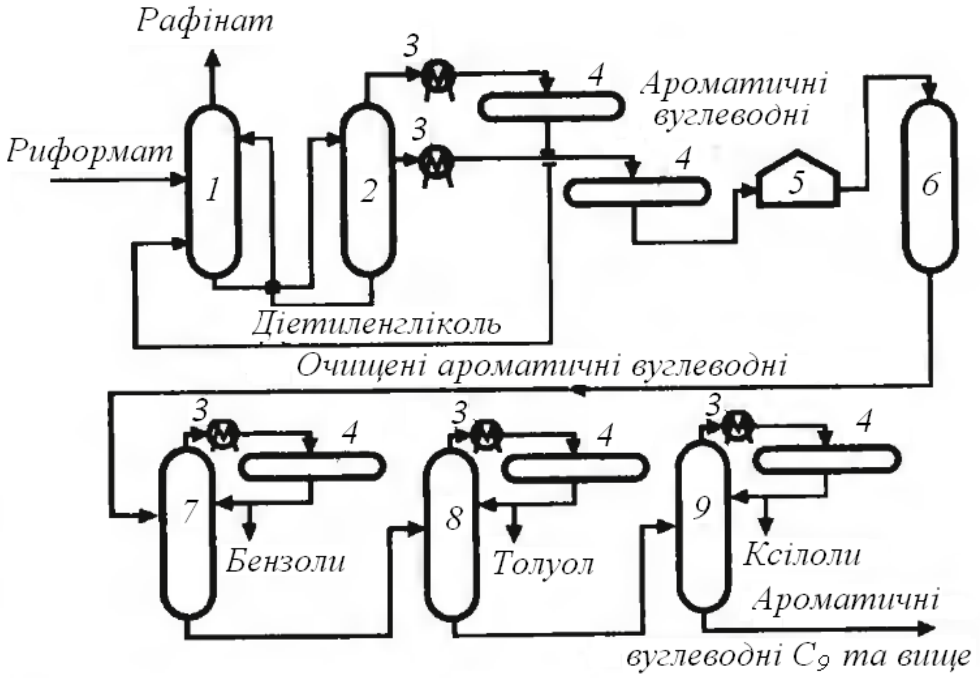



Рис. 2.11. Схема установки екстракції ароматичних вуглеводнів: *1* – екстракційна колона; 2 – колона для відпарювання розчинника; *3* – холодильники; *4* – ємкості; *5* – пекти; *6* – колона для очищення адсорбентом (глиною); колонни: *7* – бензольна; *8* – толуольна; *9* – ксилольна.

Суміш ароматичних вуглеводнів розділяють ректифікацією із отриманням товарного бензолу, толуолу, етилбензолу і *о-ксилолу.* Ізомери *м-* і *п-ксилолу* розділити ректифікацією практично неможливо, тому використовують значну різницю в їх температурі замерзання (відповідно мінус 47,9°С і плюс 13,3°С) для їх розділення низькотемпературною кристалізацією. Технологічна схема досить складна, а використання холоду істотно здорожує розділення ізомерів ксилолу. Останнім часом низькотемпературна кристалізація замінена на розділення десорбції на цеолітах.

У промисловості реалізований процес, іменований "Парекс", який

здійснюється в адсорбері з нерухомим шаром цеоліту при 150 – 180°С і тиску 0,8 – 1,0 МПа. Коефіцієнт розділення *п*- і *м-ксилолу* на цеолітах дорівнює 3,75, що підтверджує велику здібність до адсорбції *п-ксилола.*

Як десорбент в процесі "Парекс" використовують *п-діетилбензол.* Екстракт, отриманий після десорбції, є сумішшю *п-ксилола* і десорбента – *п-діетилбензола. п-ксилол* ($T_{кип}$ = 138°С) легко відгоняється від *п-діэеилбензола* ($T_{кип}$ = 183,6°С) унаслідок значної різниці температур кипіння цих вуглеводнів. Десорбент циркулює в замкнутому контурі: десорбція – відгін – десорбція.

### *2.7.3. Очищення нафтопродуктів*

Нафтопродукти в більшості випадків не є готовим товарним продуктом, оскільки містять всілякі домішки, присутність яких обумовлює нестабільність їх властивостей, робить їх некондиційними.

Для видалення небажаних домішок застосовують хімічні і фізико-хімічні методи очищення: обробку лугом і сірчаною кислотою, карбамідну депарафінізацію, адсорбцію, каталітичне очищення, екстракцію і інші методи.

Отримані в результаті прямої гонки і різних вторинних процесів нафтопродукти містять компоненти, що негативно позначаються на їх експлуатаційних властивостях. У світлих нафтопродуктах (бензин, гас, дизельне паливо) містяться алкени і алкадієни, органічні сполуки сірки (тіоспирти тіоефіри), нафтові кислоти, вищі аміни і азотвмісні гетероцикли. Окрім цих домішок, в дизельному паливі присутні вищі алкани з температурою твердіння – 10°С і вище, які кристалізуються при низьких температурах. У нафтових маслах, отриманих розгоном мазуту, можуть міститися також смоли і поліциклічні ароматичні вуглеводні з бічними ланцюгами.

Деякі з цих з'єднань викликають нестабільність властивостей нафтопродуктів при зберіганні та транспортуванні, корозію апаратури, утворення нагару і токсичних продуктів згорання. Для їх видалення використовують методи депарафінізації і очищення нафтопродуктів.

*Депарафінізацією* називається процес виділення з нафтопродуктів твердих вуглеводнів, що випадають у вигляді кристалів при охолоджуванні. Найбільш поширеним методом депарафінізації став метод з використанням селективних розчинників, заснований на різній розчинності вуглеводнів. Як розчинники використовуються ацетонтолуольна або метилетилкетон-толуольна суміші і спиртовий розчин карбаміду: При карбамідній депарафінізації карбамід утворює з алканами нормальної будови з числом вуглецевих атомів більше шести і циклічними вуглеводнями з довгими аліфатичними радикалами кристалічні комплекси.

$$RH + CO(NH_2)_2 \square \; RH \cdot CO(NH_2)_2 - \Delta H$$

Повнота витягання алканів зростає з пониженням температури *(– Н),* збільшенням часу обробки нафтопродуктів розчинником і зниженням в'язкості системи. Для цього використовують розчинники, добре

розчинювальні як алкани, так і карбамід. Кристалічні комплекси, що утворилися, відділяють від нафтопродуктів відстоюванням, фільтруванням або центрифугуванням. Для очищення нафтопродуктів від домішок використовуються методи адсорбції, абсорбції і гідрування.

**Адсорбційне очищення** служить для видалення неграничних вуглеводнів з ароматичних, для звільнення світлих нафтопродуктів від смолистих, асфальтенів і інших небажаних з'єднань. При адсорбційному очищенні як адсорбенти використовують природні глини, синтетичні алюмосилікати, активоване вугілля. Для підвищення адсорбційної активності поглиначі заздалегідь активують обробкою кислотами і про жаренням, а також диспергують до розмірів часток біля 0,1 мм.

При **абсорбційному очищенні** використовують такі селективні розчинники як фенол, фурфурол, суміш фенолу з пропаном, рідкий оксид сірки (IV), сірчану кислоту, гідроксид натрію. Так наприклад, при лужному абсорбційному очищенні протікають такі реакції:

$$H_2S + 2NaOH = Na_2S + 2H_2O$$

$$RSH + NaOH = RSNa + H_2O$$

$$RCOOH + NaOH = RCOONa + H_2O$$

з утворенням з'єднань, розчинних у воді, що видаляються при очищенні.

При **кислотному очищенні** з нафтопродуктів видаляються, головним чином, алкени, ароматичні вуглеводні і деякі з'єднання сірки:

$$R – CH = CH_2 + H_2SO_4 = R–CH(OSO_3H) – CH_3$$

$$C_6H_6 + H_2SO_4 = C_6H_5OSO_3H + H_2O$$

$$H_2S + H_2SO_4 = S + SO_2 + 2H_2O$$

$$2RSH + H_2SO_4 = R–S–S–R + SO_2 + 2H_2O$$

Технологічна схема абсорбційного очищення нафтопродуктів включає операції екстракції, розділення фаз, що утворюються, безперервної регенерації розчинника і його зневоднення.

**Гідроочистка**. Завершальною операцією очищення нафтопродуктів, яку проходять майже всі нафтові палива прямої гонки, крекінгу і риформінгу є *гідроочистка*. Процес гідроочистки застосовують для облагороджування компонентів змащувальних масел і парафінів. Її використовують також для облагороджування змащувальних масел.

*Гідроочистка* представляє один з різновидів процесу гідрогенізації і протікає в умовах, близьких до умов гідрокрекінгу і на тих же каталізаторах.

В процесі гідроочистки з нафтопродуктів видаляються з'єднання сірки, азоту, кисню і деяких металів і гідруються ненасичені вуглеводні:

$$RSH + H_2 = RH + H_2S$$

$$R_2S + 2H_2 = 2RH + H_2S$$

$$RNH_2 + H_2 = RH + NH_3$$

$$ROH + H_2 = RH + H_2O$$

$$R–CH = CH_2 + H_2 = R–CH_2–CH_3$$

Продукти гідрування, що утворилися, відділяються від нафтопродуктів шляхом поглинання їх сорбентами (етаноламін, розчин гідроксиду натрію).

**Лужне очищення.** Лужне очищення призначене для видалення з

нафтопродуктів кислих (нафтенові і жирні кислоти, феноли) і сірчистих з'єднань ($H_2S$, меркаптани).

Вільні кислоти вступають в реакцію з лугом з утворенням солей (мила):

$$RCOOH + NaOH \rightarrow RCOONa + H_2O$$

Фенол взаємодіють з лугом з утворенням фенолятів:

$$C_6H_5OH + NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + H_2O$$

Сірководень реагує з утворенням кислих і середніх солей:

$$H_2S + NaOH \rightarrow NaHS + H_2O$$
$$H_2S + 2NaOH \rightarrow Na_2S + 2H_2O$$
$$Na_2S + H_2S \rightarrow 2NaHS$$

Меркаптани дають при взаємодії з лугом меркаптіди:

$$RSH + NaOH \rightarrow RSNa + H_2O$$

При проведенні лужного очищення труднощі викликало остаточне видалення вологи з очищеного дистиляту. Введення в схему електроосаджувача значно поліпшило міру осушення. До недоліків лужного очищення слід віднести безповоротну втрату дорогого реагенту і утворення сірчисто-лужних стоків, які важко утилізувати.

**Сірчанокислотне очищення.** Цей спосіб застосовується для видалення з нафтопродуктів алкенів, аренів, смолистих, азотистих і частково сірчистих з'єднань. З алкенами сірчана кислота утворює кислі і середні ефіри:

$$RCH = CH_2 + H_2SO_4 \rightarrow RCH_2CH_2OSO_3H$$
$$2RCH = CH_2 + H_2SO_4 \rightarrow RCH_2CH_2OSO_2OCH_2CH_2R$$

Кислі ефіри розчиняються в сірчаній кислоті, а середні – в очищеному продукті, тому їх утворення небажане.

Арени сульфуються лише концентрованою сірчаною кислотою, узятою в надлишку. В результаті утворюються сульфокислоти і сульфони, розчинні в сірчаній кислоті:

$$C_6H_6 + H_2SO_4 \rightarrow C_6H_5SO_2OH + H_2O$$
$$C_6H_6 + C_6\,H_5SO_2OH \rightarrow \underset{\text{сульфон}}{(C_6H_5)SO_2} + H_2O$$

Смолисті речовини, як правило, повністю переходять в кислий гудрон, що є відпрацьованою кислотою з розчиненими в ній продуктами реакцій.

Сірководень окислюється з утворенням елементної сірки і діоксиду сірки:

$$H_2S + H_2SO_4 \rightarrow S + H_2SO_3 + H_2O$$
$$\underline{H_2SO_3 \rightarrow SO_2 + H_2O}$$
$$H_2S + H_2SO_4 \rightarrow S + SO_2 + 2H_2O$$

Меркаптани з сірчаною кислотою утворюють дісульфіди і діоксид сірки:

$2RSH + H_2SO_4 \rightarrow RSSR + SO_2 + 2H_2O$

Сірчанокислотне очищення має властиві недоліки: громіздкість устаткування, велика кількість реагентів і ін.

**Каталітичне очищення** застосовується для підвищення якості

нафтопродуктів, отриманих при первинній перегонці і вторинних процесах нафтопереробки. У промисловій практиці поширені наступні методи очищення із застосуванням каталізаторів: очищення від сірчистих, азотистих, кисневих, металорганічних з'єднань у присутності алюмокобальт-молібденових і алюмонікель-молібденових каталізаторів під тиском водню (гідроочистка), очищення від неграничних вуглеводнів з використанням синтетичних алюмосилікатів (тритинг); очищення від сірчистих з'єднань за допомогою природних бокситів і алюмосилікатів; каталітична демеркаптаниізація (процес Мерокс). Процес Мерокс останніми роками отримав широке використання ще за часи СРСР. Демеркаптанізація здійснюється на спеціальному каталізаторі в лужному середовищі:

$4RHS + O_2 \rightarrow 2RSSR + 2H_2O$

Каталізатор процесу Мерокс чутливий до сірководня, тому необхідна попереднє етаноламінове або лужне очищення сировини.

**Очищення за допомогою селективних розчинників**. Цей метод очищення найширше застосовується у виробництві змащувальних масел. Як селективні розчинники в промисловості використовують рідкий діоксид сірки, нітробензол, фурфурол, фенол, крезол, діхлоретан, карбамід, пропіленкарбонат.

При селективному очищенні розчинники поглинають небажані компоненти, не зачіпаючи зовсім або розчиняючи лише в незначній мірі основні компоненти нафтопродуктів, або, навпаки, добре розчиняють вуглеводні, а незначні домішки осідають з розчину і легко відділяються.

Методи екстракції з використанням селективних розчинників підрозділяють на однократні, багатократні, періодичні і протиточні. Найбільш ефективний протиточний метод, при якому продукт, що очищається, безперервно рухається назустріч розчиннику.

### *2.7.4. Коксування залишків нафти*

**Коксування**. Коксування – процес глибокого розкладання важких нафтових фракцій (гудрон, асфальт, крекінг-залишок) без доступу повітря з метою отримання нафтового коксу і дистиляту широкого фракційного складу (в т.ч. бензин, газойль). Коксування дозволяє утилізувати з перетворенням на світлі нафтопродукти не лише прямогінні залишки – мазут, напівгудрони, гудрони, але і такі продукти, як асфальти і екстракти масляного виробництва. При цьому з високов'язких залишків разом з беззольним нафтовим коксом отримують газ, бензин, дизельне і котельне паливо. В результаті підвищується глибина переробки важкої нафтової сировини.

Нафтовий кокс застосовують як відновник в хімічній технології, для приготування анодів в металургії, у виробництві абразивів і вогнетривів ($SiC$, $B_4C$, $TiC$), для отримання $Be_2C$, $TiC$ (у авіаційній і ракетній техніці), у ядерній енергетиці ($B_4C$, $ZrC$), як сировину для виготовлення вуглецевих матеріалів для футерування хімічної апаратури і устаткування. Чистий вуглець знаходить використання як сповільнювач нейтронів в атомних реакторах.

Утворення коксу в рідиннофазних термічних процесах проводить за схемою: арени → смоли → асфальтени → кокс → графить.

Коксування нафтових залишків може проводитися в установках різного типа:

– в горизонтальних кубах періодичної дії;

– в коксових камерах напівбезперервної дії, що не обігріваються;

– в реакторах киплячого шару безперервної дії.

Найбільше поширення в даний час має напівбезперервний процес в установках сповільненого коксування. Сповільнене коксування нафтових залишків протікає при 505 – 515 °С під тиском 0,2 – 0,3 МПа. Процес сповільненого коксування має періодичний характер по вивантаженню коксу і безперервний – по подачі сировини і виділенню продуктів дистиляції.

При безперервному коксуванні нагріта сировина вступає в контакт з рухливим нагрітим до вищої температури інертним теплоносієм. Коксування відбувається в киплячому шарі теплоносія. На працюючих установках безперервного коксування теплоносієм є порошкоподібний кокс, для переміщення якого використовується принцип пневмотранспорту.

Економічні показники установок сповільненого коксування і коксування в киплячому шарі приблизно однакові. Перевагою сповільненого коксування є більший вихід коксу.

***Коксування в установках киплячого шару безперервної дії***

При коксуванні в киплячому шарі нагріта сировина контактує в реакторі «КС» з рухливим, нагрітим до вищої температури, ніж сировина, інертним теплоносієм і коксується на поверхні часток цього теплоносія. У сучасних установках цього типа (рис. 2.12) теплоносієм є гранульований кокс з розмірами часток до 0,3 мм, який створює в реакторі киплячий шар.

У киплячому шарі одночасно протікають три процеси:

– власне коксування, що супроводжується утворенням продуктів розкладання і ущільнення;

– прожарення коксу і видалення з нього летких речовин;

– вторинні реакції продуктів коксування в паровій фазі.

Рідка сировина подається в реактор *1*, в якому водяною парою, що поступає знизу, створюється киплячий шар коксу. Парогазова суміш продуктів коксування потрапляє в парціальний конденсатор реактора *2,* де розділяється на газ, бензиновий дистилят, що направляється на ректифікацію, і газойль. Коксовий теплоносій з реактора подається в коксонагрівач *3,* де частково спалюється в струмі повітря. Нагрітий кокс охолоджується в коксовому холодильнику *5* і потрапляє в бункер коксу *6,* а частково повертається в реактор *1*. Димові гази з коксонагрівача *3* проходять котел-утилізатор *4* і викидаються в атмосферу.

Вихід продуктів коксування (сировина – гудрон) складає: кокс 14%, газойль 63%, бензин 12%, газ 10%.

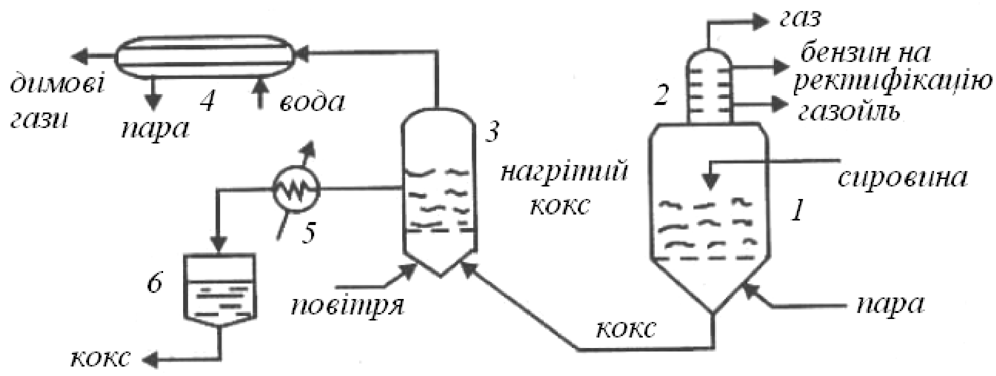



Рис. 2.12. Схема коксування нафтових залишків в киплячому шарі: *1* – реактор киплячого шару, *2* – парціальний конденсатор, *3* – коксонагрівч, *4* – котел-утилізатор, *5* – коксовий холодильник, *6* – бункер коксу.

**Установки сповільненого коксування**

Серед термічних процесів найбільш широке поширення в нашій країні і за кордоном отримав процес сповільненого коксування, який дозволяє переробляти різні види твердих нафтових залишків з виробленням продуктів, що знаходять досить кваліфіковане використання в різних галузях народного господарства. Інші різновиди процесів коксування твердих нафтових залишків – періодичне коксування в кубах і коксування в псевдозрідженому шарі порошкоподібного коксу – знайшли обмежене використання.

**Основне цільове призначення УСК** – виробництво велико-кускового нафтового коксу. Найбільш масовими споживачами нафтового коксу в світі і в нашій країні є виробництва анодної маси і обпалених анодів для алюмінієвої промисловості і графітованих електродів для електро-сталеплавленія. Широке використання знаходить нафтовий кокс при виготовленні конструкційних матеріалів, у виробництві кольорових металів, кремнію, абразивних (карбідних) матеріалів, в хімічній і електротехнічній промисловості, космонавтиці, ядерній енергетиці і ін.

Окрім коксу на УСК отримують гази, бензинову фракцію і коксові (газойлеві) дистиляти. Гази коксування використовують як технологічне паливо або направляють на ГФУ для отримання пропан-бутанової фракції – цінної сировини для нафтохімічного синтезу. Бензинові фракції (5,16 % мас.), що виходять в процесі коксування, характеризуються невисокими октановими числами і низькою хімічною стабільністю (> 100 г 12/100 г), підвищеним вмістом сірки (до 0,5 % мас.), і потрібне їх додаткове гідрогенізаційне та каталітичне облагороджування. Коксові дистиляти можуть бути використані без або після гідрооблагороджування як компоненти дизельного, газотурбінного і суднового палив або як сировина каталітичного або гідрокрекінг, для виробництва малозольного електродного коксу, термогазойля.

Процес сповільненого коксування впродовж XX століття був і в даний час залишається одним із способів поглиблення переробки нафти, що

обумовлюється як великою потребою в коксі, так і відсутністю дешевих каталітичних методів переробки важких нафтових залишків із-за високого вмісту в них металів – отрут каталізаторів. Загальна світова потужність установок сповільненого коксування складає ~ 140 млн т/год, що еквівалентно виробленню ~ 40 млн т/год коксу. При цьому в США, нафтопереробка характеризується найбільш високим показником в світі по глибині переробки нафти, зосереджене 70 % від світових потужностей УСК.

На НПЗ США найбільш поширена схема, що поєднує процеси коксування і гідрооблагороджування дистилятів коксування.

**Сировиною** установок коксування є залишки перегонки нафти – мазут, гудрони; виробництва масел – асфальти, екстракти; термокаталітичних процесів – крекінг-залишки, важка смола піролізу, важкий газойль каталітичного крекінгу. Крім того, за кордоном використовують кам'яновугільні пеки, сланцеву смолу, важкі нафти з бітумінозних пісків.

Основними показниками якості сировини є щільність, коксованість по Конрадсону, вміст сірки і металів і груповий хімічний склад. Коксованість сировини визначає перш за все вихід коксу, який практично лінійно змінюється залежно від цього показника. При сповільненому коксуванні залишкової сировини вихід коксу складає 1,5…1,6 від коксованості сировини.

Залежно від призначення до нафтового коксу пред'являють різні вимоги. Основними показниками якості коксу є вміст сірки, золи, летких, гранулометричний склад, пористість, дійсна щільність, механічна міцність, мікроструктура.

За вмістом сірий кокс ділять на малосірчистий (до 1 %), середньосірчистий (до 1,5 %), сірчистий (до 4 %) і високосірчистий (вище 4,0 %); по гранулометричному складу – на шматковій (фракція з розміром шматків понад 25 мм), «горішок» (фракція 8.25 мм) і дрібниця (менше 8 мм); за вмістом золи – на малозольних (до 0,5 %), середньо-зольних (0,5...0,8 %) і високозольних (більше 0,8 %).

Вміст сірки в коксі залежить майже лінійно від вмісту її в сировині коксування. Малосірчистий кокс отримують із залишків малосірчистих нафт або підданих гідрооблагороджуванню. Як правило, вміст сірки в коксі завжди більше її вмісту в сировині коксування.

Вміст золи в коксі значною мірою залежить від глибини знесолювання нафти перед її переробкою.

Перші промислові установки сповільненого коксування були побудовані за кордоном в середині 1930 рр. і призначалися в основному для отримання дистиляційних продуктів. Кокс був побічним продуктом і використовувався як паливо. Проте у зв'язку з розвитком електрометалургії і вдосконаленням технології коксування кокс став цінним цільовим продуктом нафтопереробки. Постійно зростаючі потреби в нафтовому коксі зумовили безперервне збільшення обсягів його виробництва шляхом будівництва нових УСК. Середній вихід коксу на вітчизняних УСК нині складає близько 20 % мас. по сировині (у США ~ 30,7 % мас.), тоді як на деяких передових

НПЗ вихід коксу значно вищий (30,9 % мас.). Низький показник по виходу коксу на багатьох УСК обумовлюється низькою коксованістю сировини, що переробляється, оскільки на коксування прямує переважно гудрон з низькою температурою початку кипіння (< 500 °С), що пов'язане з незадовільною роботою вакуумних колон АВТ, а також з тим, що часто із-за браку сировини до переробки залучається значна кількість мазуту.

Назва «сповільнене» в даному процесі коксування пов'язана з особливими умовами роботи реакційних змійовиків трубчастих печей і реакторів (камер) коксування. Сировину необхідно заздалегідь нагрівати в печі до високої температури (470…510 °С), а потім подати в ізольовані зовні коксові камери, що не обігріваються, де коксування відбувається за рахунок тепла, що приходить з сировиною.

Оскільки сировина є важким залишком, багатим смолами і асфальтенами (тобто коксогенними компонентами), є велика небезпека, що при такій високій температурі воно закоксується в змійовиках самої печі. Тому для забезпечення нормальної роботи реакційної печі процес коксування має бути «затриманий» до тих пір, поки сировина, нагрівшись до необхідної температури, не поступить в коксові камери. Це досягається завдяки забезпеченню невеликої тривалості нагріву сировини в печі (за рахунок високої питомої тепло напруженості радіантних труб), високій швидкості руху по трубах печі, спеціальній її конструкції, подачі турбулізатора. Небезпека закоксування реакційної апаратури, крім того, залежить і від якості вихідної сировини, перш за все від його агрегативної стійкості. Так, важка сировина, багата асфальтенами, але з низьким вмістом поліциклічних ароматичних вуглеводнів, характеризується низькою агрегативною стійкістю, і швидко розшаровується в змійовиках печі, що є причиною коксовідкладення і прогару труб. Для підвищення агрегативної стійкості на сучасних УСК до сировини додають такі ароматизовані концентрати, як екстракти масляного виробництва, важкі газойли каталітичного крекінгу, важкі смоли піролізу.

Процес сповільненого коксування є безперервним по подачі сировини на коксування і по виходу газоподібних і дистиляційних продуктів, але періодичним по вивантаженню коксу з камер. Установки сповільненого коксування включають наступні два відділення: нагрівально-реакційно-фракціонуюче, де здійснюється власне технологічний процес коксування сировини і фракціонування його продуктів; відділення по механічній обробці коксу, де здійснюється його вивантаження, сортування і транспортування.

Залежно від продуктивності УСК розрізняються кількістю і розмірами коксових камер, кількістю і потужністю нагрівальних печей. На установках першого покоління прийняті печі шатрового типа і дві або три камери коксування з діаметром 4,6 м і заввишки 27 м, що працюють по черзі по одноблочному варіанту. УСК подальших поколінь переважно є двохблоковими чотирикамерними, працюючими попарно. На сучасних модернізованих УСК використовуються печі об'ємно – настилочного і вертикально – факельного полум'я і коксові камери більшого діаметру

(5,5…7,0 м; висота – 27…30 м). У них передбачені висока ступінь механізації трудомістких робіт і автоматизації процесу.

По технологічному оформленню УСК всіх типів розрізняються між собою трохи і переважно працюють за наступною типовою схемою: первинну сировину нагрівають в конвекційній секції печі → нагрів в нижній секції колони ректифікації теплом продуктів коксування → нагрів вторинної сировини в радиантній секції печі → коксові камери → фракціонування.

**Технологічна схема УСК.** На рис. 2.13 представлена принципова технологічна схема нагрівально-реакційно-фракціонуючої секції двохблокової установки сповільненого коксування. Сировина – гудрон або крекінг-залишок (або їх суміш) нагрівається в теплообмінниках і конвекційних змійовиках печі і направляється на верхню каскадну тарілку колони К-1. Частину сировини подають на нижню каскадну тарілку для регулювання коефіцієнта рециклу, під нижню каскадну тарілку цієї колони – гарячі гази і пари продуктів коксування з коксових камер. В результаті контакту сировини з висхідним потоком газів і пари продуктів коксування сировина нагрівається (до температури 390…405 °С), при цьому низькокиплячі його фракції випаровуються, а важкі фракції пари конденсуються і змішуються з сировиною, утворюючи так звану вторинну сировину. Вторинну сировину з низу колони *К-1* забирають пічним насосом і направляють в реакційні змійовики печей (їх дві, працюють паралельно), розташовані в радиантній їх частини. У печах вторинна сировина нагрівається до 490…510 °С і потрапляє через чотириходові крани двома паралельними потоками в дві працюючі камери; дві інші камери в цей час знаходяться в циклі підготовки.

Увійшовши в низ камер, гаряча сировина поступово заповнює їх; оскільки об'єм камер великий, час перебування сировини в них також значно і там відбувається крекінг сировини. Пари продуктів коксування безперервно вирушають з камер в колону *К-1*, а залишок затримується в камері. Рідкий залишок поступово перетворюється на кокс.

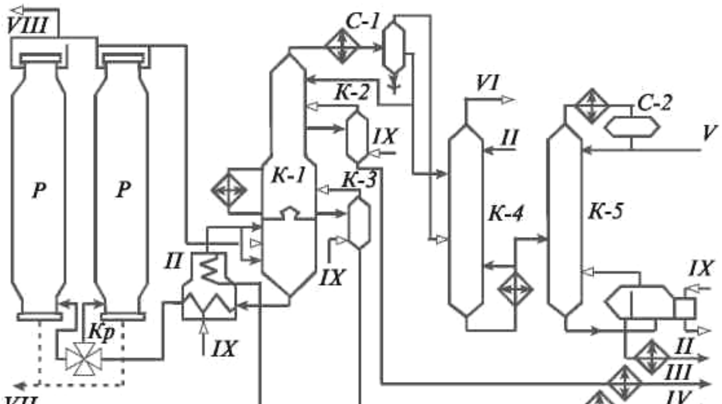



Рис. 2.13. Принципова технологічна схема двохблокової установки сповільненого коксування: *I* – сировина; *II* – стабільний бензин; *III* – легкий газойль; *IV* – важкий газойль; *V* – голівка стабілізації; *VI* – сухий газ; *VII* – кокс; *VIII* – пари відпарювання камер; *IX* – водяна пара.

Частина УСК, що фракціонує, включає основну ректифікаційну колону *К-1*, відпарні колони *К-2* і *К-3*, фракціонуючий абсорбер *К-4* для деетанізації газів коксування і колону стабілізації бензину *К-5*.

Колону *К-1* розділяють напівглухою тарілкою на дві частини: нижнюю, яка є як би конденсатором змішування, а не відгінною секцією колони; і верхню, виконуючу функцію концентраційної секції ректифікаційної колони. У верхній частині *К-1* здійснюють розділення продуктів коксування на газ, бензин, легкий і важкі газойли. У колоні *К-1* температурний режим регулюється верхнім гострим і проміжним циркуляційними зрошуваннями. Легкий і важкі газойли виводять через відпарні колони відповідно *К-2* і *К-3*.

Гази і нестабільний бензин з сепаратора *С-1* направляють в абсорбер *К-4*, на фракціонування. У верхню частину *К-4* подають охолоджений стабільний бензин, в нижню частину підводять тепло за допомогою кип'ятильника з паровим простором. З верху *К-4* виводять сухий газ, а знизу – насичений нестабільний бензин, який піддають стабілізації в колоні *К-5*, де від нього відганяють головну фракцію, що складається з пропан-бутанової фракції. Стабільний бензин охолоджують, очищають від сірчистих з'єднань лужним промиванням і виводять з установки.

Коксові камери *Р* працюють по циклічному графіку. У них послідовно чергуються цикли: коксування, охолоджування коксу, вивантаження його і розігрівання камер. Коли камера заповниться приблизно на 70...80 % по висоті, потік сировини за допомогою перемикальних кранів переводять в іншу камеру. Заповнену коксом камеру продувають водяною парою для видалення рідких продуктів і нафтової пари. Продукти, що видаляються, поступають спочатку в колону *К-1*. Після того, як температура коксу знизиться до 400…405 °С, потік пари відключають від колони і направляють в скрубер (на малюнку не показаний). Водяною парою кокс охолоджують до 200 °С, після чого в камеру подають воду.

Після охолоджування кокс з камер вивантажують. Для цієї операції застосовують гідравлічний метод. Пласти коксу руйнують струменем води тиском 10...15 МПа. Над кожною камерою встановлюють бурові вежі заввишки 40 м, призначені для підвішування бурового устаткування. На вежі закріплюють гідродолото, за допомогою якого в шарі коксу пробурюють центральний отвір. Потім гідродолото замінюють гідрорізаком, забезпеченим соплами, з яких подають сильні струмені води, що направляються до стінок камери. Гідрорезак переміщається по камері, повністю видаляючи із стінок кокс. Далі кокс потрапляє у відділення обробки і транспортування, де здійснюється дроблення, сортування на три фракції і транспортування в склади. Нижче приводиться типовий цикл роботи камер (у год):

| | |
|---|---|
| Заповнення камери сировиною і коксування | 24,0 |
| Відключення камери | 0,5 |
| Пропарювання | 2,5 |
| Охолоджування водою коксу і злив води | 4,0 |
| Гідравлічне вивантаження коксу | 5,0 |
| Закриття люків і випробування парою | 2,0 |

| | |
|---|---|
| Розігрів камери парами нафтопродуктів | 7,0 |
| Резервний час | 3,0 |
| Разом | 48,0 |

Коксову камеру, з якої вивантажений кокс, спресовують і прогрівають спочатку гострою водяною парою, потім гарячими парами продуктів коксування з працюючої камери до температури 360…370 °С і після цього перемикають в робочий цикл коксування.

Підготовчі операції УСК займають 24…34 год. На відміну від безперервних нафтохімічних процесів, в реакційних камерах УСК хімічні перетворення здійснюються в нестаціонарному режимі з періодичними коливаннями параметрів процесу, перш за все температури і часу. Тривалість термолізу в рідкій фазі змінюється від максимального значення з початку заповнення камери до мінімального до моменту перемикання на підготовчий цикл. На характер зміни температурного режиму по висоті та перетину камери впливає ендотермічність сумарного процесу термолізу, а також величина втрат тепла в довкілля. Ця обставина обумовлює непостійність якості продуктів коксування за часом, у тому числі коксу по висоті камери. Так, верхній шар коксу характеризується високою пористістю, низькою механічною міцністю і високим вмістом летучих речовин (тобто кокс недококсований). Встановлено, що найміцніший кокс з низьким вмістом летких знаходиться в середині по висоті та перетину камери.

У модернізованих великотоннажних УСК (типа 21-10/1500) для створення умов, що гарантують отримання стабільного за якістю електродного коксу, передбачено підведення додаткового тепла в коксові камери у вигляді пари важкого газойля коксування. Для цієї мети частина важкого газойля, що відбирається з акумулятора *К-1*, після нагріву в спеціальних змійовиках печі до температури 520 °С подають в камери разом з вторинною сировиною. Подача перегрітого важкого газойля в камери продовжується і після припинення подачі сировини протягом 6 год.

***Технологічний режим установки***

| | |
|---|---|
| Температура входу сировини в камери °С | 490…510 |
| Температура виходу пари з камери °С | 440…460 |
| Тиск в коксовій камері, МПа | 0,18…0,4 |
| Коефіцієнт рециркуляції | 1,2…1,6 |

У таблиці 2.3 приведений матеріальний баланс УСК при коксуванні різних видів сировини.

***Особливості технології виробництва голчаного коксу***

З метою інтенсифікації електросталеплавильних процесів останніми роками широко застосовують високоякісні графітовані електроди, що працюють при високих питомих струмових навантаженнях (30…35 Ом/см$^2$). Зарубіжний і вітчизняний досвід показує, що отримати такі електроди можливо лише на основі спеціального малозольного і малосірчистого, так званого голкового, коксу. Лише голчаний кокс може забезпечити такі необхідні властивості спеціальних електродів, як низький коефіцієнт термічного розширення і висока електропровідність. Потреби металургії в

таких сортах коксу за кордоном і в колишньому СРСР безперервно зростають.

Голчаний кокс по своїх властивостях істотно відрізняється від рядового електродного: яскраво вираженою анізотропією волокон, низьким вмістом гетеродомішок, високою питомою щільністю і хорошою графітованістю.

Таблиця 2.3. Вихід продуктів при сповільненому коксуванні різних видів сировини

| Показник | Вихід сировини в % від нафти | Якість сировини коксування | | | | | | | Вихід по сировині % мас. | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Щільність, кг/м$^3$ | Коксуємість, % | В'язкість умовна при 100 °С | Розгін по Богданову, переганяється % | | | | Газ і втрати | Бензин | Коксовий дистилят | Кокс |
| | | | | | при 300 °С | при 350 °С | при 400 °С | при 500 °С | | | | |
| Мазут | 46 | 950 | 9 | 5,2 | 10 | 21 | - | - | 9,5 | 7,5 | 68 | 15 |
| Напівгудрон | 40 | 965 | 13 | 6 | 8,5 | 13 | 16 | 46 | 10 | 12 | 56 | 22 |
| Гудрон | 33 | 990 | 16 | 9 | 1,5 | 5 | 15 | 36 | 11 | 16 | 49 | 24 |
| Крекінг-залишок | 28 | 1012 | 7,3 | 20 | 8 | 13 | 23 | 56 | 13,2 | 6,8 | 49 | 31 |
| Крекінг-залишок важкий | 27 | 1024 | 23 | 8,5 | 5 | 11 | 25 | 45 | 11 | 7 | 47 | 36 |

Найбільш традиційна сировина для виробництва голчаного коксу – це малосірчисті ароматизовані залишки дистилятів термічного крекінгу, газойлей каталітичного крекінгу, екстрактів масляного виробництва, важкої смоли піролізу вуглеводнів, а також кам'яновугільної смоли. Апаратурне оформлення установки коксування для отримання голчаного коксу таке ж, як на звичайних УСК. Температурний режим коксування при виробництві голчаного коксу приблизно такий же, як при отриманні рядового коксу, лише декілька вище кратність рециркуляції і тиск в реакторах. Прожарення голчаного коксу, в порівнянні з рядовим, проводиться при вищих температурах (1400…1500 °С).

Виробництво голчаного коксу вимагає обов'язкової наявності на НПЗ установки термічного крекінгу сировини дистиляту і УСК. Ароматизовані залишки, що є на заводі, пропускають через термічний крекінг під підвищеним тиском (6...8 МПа) з метою подальшої ароматизації і підвищення коксованості залишку. Далі дистилят крекінг - залишок (ДКЗ)

направляють на УСК. З сірчистих гудронів ДКЗ для виробництва голчаного коксу можна отримати шляхом термічного крекінгування гудрону, вакуумної перегонки крекінг - залишку і подальшою гідроочищенням важкого крекінгового вакуумного газойля. Для цієї мети можна використовувати також процес деасфальтизації залишків, зокрема процес «Добен»: отриманий деасфальтизат далі піддається гідроочищенню і термічному крекінгу сировини дистиляту.

### 2.8. Проблеми екологізації технології в нафтопереробці

Промислові підприємства паливно-енергетичного комплексу, у тому числі хімічної, нафтопереробної та нафтохімічної промисловості, а також автомобільний транспорт в даний час є одними з найбільш крупних джерел забруднення природи: атмосфери, грунту, водоймищ і морських вод.

По характеру впливу на природу всі забрудники можна розділити на хімічні, механічні, теплові, біологічні, акустичні (шумові), електромагнітні та радіоактивні; по фізичному стану – на газоподібні, рідкі, тверді; за походженням – на природні та антропогенні.

***Забруднення атмосфери***. За своїми джерелами антропогенні атмосферні забрудники розділяють на декілька груп:

Транспортні, пов'язані перш за все з вихлопними газами автомобілів. Вони містять оксиди вуглецю, сірки, азоту, вуглеводні, канцерогенні поліциклічні вуглеводні та найбільш активний з них 3,4-бензпирен, сажу, а також сильно токсичні продукти, що містять свинець, хлор, бром. Оксиди вуглецю, сірки і азоту, у свою чергу, в результаті взаємодії з вологою повітря утворюють вторинні забруднення, так звані «кислотні дощі». Частки саж канцерогенні з тієї причини, що є хорошим адсорбентом для бензпирену. Шкідлива дія вихлопних газів посилюється у зв'язку з тим, що, поступаючи в приземні шари атмосфери, осідаючи на грунті і концентруючись на рослинах (наприклад, свинець в кількості 50 міліграма на 1 кг сухої біомаси), вони потім потрапляють в організм тварин, людини і стають збудниками канцерогенних захворювань. Кількість транспортних забрудників, що виділяються в атмосферу, залежить від чисельності та структури автомобільного парку, технічного стану автомобіля і двигуна, типа двигуна і виду палива, а також умов його експлуатації.

Нижче приведені показники для різних типів двигунів по відносних питомих викидах основних токсичних компонентів:

| Двигун | CO | [CH] | NO | Сажа | Бензапирен |
|---|---|---|---|---|---|
| Карбюраторний | 15 | 6 | 2 | 1 | 2 |
| Дизельний | 1 | 2 | 1 | 20 | 1 |
| Газотурбінний | 1 | 1 | 6 | 1 | 20 |

Світовий автомобільний парк в даний час склав близько 700 млн одиниць. Якщо врахувати, що один вантажний автомобіль в середньому

викидає в рік близько 3 т шкідливих речовин, то неважко підрахувати, що щорічні викиди транспортних забрудників в атмосферу складуть більше 2,5 млрд т і що роль автомобільного транспорту як головного джерела забруднення природи безперервно зростає.

В даний час доля автомобільного транспорту в забрудненні довкілля у ряді міст складає 30...40 %, у великих – до 60 %, а в найбільших містах світу по оксиду вуглецю перевищує 90 %.

Газові викиди ТЕС і котельних. Вони містять приблизно ті ж домішки, що і транспортні забрудники, а також частинки вугілля, золи і так далі Природа цих забруднень змінюється залежно від вигляду палива, типа спалювання, режиму роботи і регулювання пальників. Зі всіх атмосферних забрудників ТЕС найбільш небезпечні оксиди сірки і азоту, що завдають сильної шкоди рослинності та викликають корозію устаткування і будівель. При однаковій потужності ТЕС кількість сірчистого газу, що викидається, при роботі на газі, мазуті і вугіллі знаходиться в співвідношеннях 1:4,5:11,5. Найбільш екологічно чистим паливом для ТЕС є природний газ.

Не менш небезпечну дію на природу, у порівнянні з оксидом вуглецю, азоту і сірки, надають викиди ТЕС у вигляді діоксиду вуглецю. В даний час в результаті спалювання органічних пальних копалин на ТЕС в атмосферу Землі щорік потрапляє близько 20 млрд т вуглекислого газу. Вміст його в атмосфері вже сьогодні перевищує рівень 1940-х рр. на 15…20 %.

Газові викиди промислових підприємств. Більш всього забруднюють довкілля металургійна, паливно-енергетична, нафтохімічна і хімічна промисловості. Ці забруднення різноманітні, і їх склад залежить від якості сировини і технології переробки.

Забрудники в атмосфері (як і в гідро- і літосфері) розподіляються нерівномірно і мають локальний характер. Забруднення в повітряному середовищі розподілені: над промисловими комплексами – 80 %, над містами – 12,9 і над сільською місцевістю – 1. Характер розподілу викидів обумовлений зайвою концентрацією виробничих об'єктів в деяких містах, поганою технікою і технологією.

У місцях сильного забруднення атмосфери за несприятливих погодних умов в результаті взаємодії забруднень і кисню повітря під дією ультрафіолетових променів може утворитися токсичний туман – «фотохімічний зміг». При цьому спостерігається синергетичний ефект – два забруднюючі компоненти в результаті реакції утворюють отруйніші речовини, наприклад:

$$\text{Оксиди азоту} + \text{вуглеводні} \xrightarrow{hv} \text{пероксиацетилнитрат} + \text{озон}$$

Обі отримані речовини (озон – сильний окислювач) викликають сльозотечу і скрутне дихання у людини, украй отруйні для рослин і наводять до їх загибелі. Так, в грудні 1952 р. за 5 днів лондонського смогу загинуло більше 4000 чоловік. У серпні 1989 р. над Омськом створилася газова хмара завтовшки до 1 км із-за несприятливих погодних умов (+ 30 °С, безвітряя).

Вуглеводні нафти потрапляють в атмосферу в результаті випару і неповного згорання палива. При нафтопереробці і згоранні нафти низької якості, яка використовується в печах і бойлерах перегінних заводів, в атмосферу викидаються такі з'єднання, як сірководень, меркаптани, оксид вуглецю, оксиди азоту, а також тверді частки, що утворюються в процесі каталітичного крекінгу при регенерації каталізатора. При очищенні нафтопродуктів відбувається витік вуглеводнів з щілин в клапанах і трубопроводах, в реакторах і резервуарах для зберігання; велика кількість шкідливих речовин виноситься стічними водами.

***Забруднення гідросфери***

Статистичні дані вказують на те, що основна доля забруднень доводиться на транспортування нафти. Наприклад, при її транспортуванні в океанічних танкерах операції завантаження, розвантаження, очищення танків, завантаження баласту супроводжуються великою втратою нафти. Забруднення океану нафтопродуктами відбувається не лише під час її транспортування. Річки і міські стоки вносять приблизно такий же вклад до його забруднення.

Об'єм стічних вод, що скидаються у водойми світу, щорік складає ~ 1500 км$^3$. Як правило, для нейтралізації стоків потрібне їх 5...12 – кратне розбавлення прісною водою. Отже, при сучасних темпах розвитку виробництва і безперервно зростаючому водоспоживанні (5...6 % у рік) в самому найближчому майбутньому людство повністю вичерпає запаси прісних вод на Землі. До найбільш крупних джерел забруднення водоймищ відносять хімічну, нафтохімічну, нафтопереробну, нафтову, целюлозно-паперову, металургійну і деякі інші галузі промисловості, а також сільське господарство (наприклад, для цілей зрошування). Із стічними водами НПЗ у водоймища потрапляють солона вода ЕЛЗУ, пасткова нафта, нафтошлами, нафтопродукти, хімічні реагенти, кислі гудрони, відпрацьовані лужні розчини. З талими і дощовими стоками у водоймища скидається у величезних кількостях практично вся гамма вироблюваних в світі неорганічних і органічних речовин: нафта і нафтопродукти, мінеральні добрива, отрутохімікати, важкі метали, радіоактивні, біологічно активні і інші забрудники. У світовий океан щорік потрапляє у тому числі більше 15 млн т нафти і нафтопродуктів, 200 тис. т свинцю, 5 тис. т ртуті; 1 т нафти утворює на поверхні води плівку діаметром близько 12 км. Нафтова плівка істотно погіршує газообмін і випар на кордоні атмосфера – гідросфера, в результаті гинуть планктон, водна флора, риби, морські тварини. Останніми роками почастішали аварії морських транспортних судів, газових і нафтових свердловин, нафто-, газо- і продуктопроводів, залізничних поїздів, на промислових підприємствах. Стан гідросфери катастрофічно погіршується. Загострюється проблема водопостачання населених пунктів і міст (наприклад, фенольне забруднення питної води в кількостях, в десятки і сотні разів перевищує гранично допустимі концентрації). Забруднення багатьох річок і водоймищ досягає небезпечного критичного стану. Погіршенню екологічного стану річок сприяє також будівництво ГЕС на рівнинних річках.

***Забруднення літосфери***. В результаті господарської діяльності людини відбувається безперервне скорочення площ земель, придатних для сільськогосподарського використання, а також їх забруднення промисловими і побутовими відходами. Річний об'єм таких відходів в світі складає 3,5 млрд т, з них 2 млрд т – в сільському господарстві, 1 млрд т – в промисловості і 0,5 млрд т – комунальне сміття. З добутих щорік з надр близько 100 млрд т гірських порід 98 % складають відходи (у вигляді відвалів, териконів), що займають величезні площі родючих земель. Поблизу міст утворюються звалища побутових і промислових відходів, вельми токсичні забрудники (солі важких металів, ртуть, лаки, фарби, полімери, гумотехнічні відходи, відпрацьовані масла і каталізатори і т. д.), які, розкладаючись, отруюють повітря і підземні води. У нашій країні такі відходи практично не утилізувалися, спалюється лише близько 3 % (у Японії – 70 %).

У районах інтенсивного видобутку нафти у ряді випадків спостерігається істотне осідання поверхні землі (наприклад, в Мексиці на 7 м), засолення грунтових вод та інші шкідливі дії. У значному скороченні земельних ресурсів повинні також індустріально-міське і транспортне (автомобільне, трубопровідне) будівництво, а також будівництво водосховищ, ерозія, засолення, заболочування, запустинювання та інші негативні результати господарської діяльності людини.

З наведеного вище короткого огляду виходить вивід про те, що вже сьогодні, а не в далекій перспективі, виникла і продовжує посилюватися глобальна екологічна небезпека перед всім людством. Ця обставина – наслідок нашої безвідповідальності, безгосподарності, некомпетентності і низької екологічної культури. Безтурботне відношення до довкілля приводить до збільшення захворюваності, генетичних відхилень, кліматичних змін, погіршення родючості грунту, зникнення запасів питної води, загибелі тваринних і матеріальних цінностей.

***Екологізація хімічної технології***. Найбільш традиційний сьогодні підхід при організації боротьби проти забруднення довкілля – будівництво очисних споруд. Проте це доцільно лише для пристосування існуючих виробництв до нових вимог екології, оскільки приводить до значного збільшення капітальних і експлуатаційних витрат і мало знижує реальні відходи. Головним напрямом вирішення проблеми екологічної безпеки слід вважати екологізацію хімічних виробництв, тобто створення екологічно чистих, безвідходних, точніше, маловідхідних технологічних виробництв, в яких найраціональніше і комплексно використовуються всі компоненти сировини і енергії і не порушуються нормальне функціонування довкілля і природна рівновага.

Можна виділити наступні основні напрями в здійсненні екологічно чистих технологічних процесів, у тому числі нафтохімічних:

1. <u>Комплексне використання і глибока переробка сировини</u>. Виробництво має бути як можна менш ресурсоємним (ресурсозберігаючі технології), здійснюватися з мінімумом витрат сировини і реагентів на одиницю продукції. Напівфабрикати, що утворюються, повинні передаватися

як сировина іншим виробництвам і повністю перероблятися. Приклад такого підходу – технологія глибокої переробки нафти.

2. Оптимальне використання енергії і палива. Виробництво повинне здійснюватися при мінімальних витратах енергії і палива на одиницю продукції (енергозбережні технології) і, отже, теплові забруднення довкілля також мінімальні. Енергозбереженню сприяють укрупнення і енерготехнологічне комбінування процесів; перехід на безперервні технології; вдосконалення процесів розділення; використання активних і селективних каталізаторів, що дозволяють проводити процеси при зниженій температурі і тиску; раціональна організація і оптимізація теплових схем і схем рекуперації енергетичного потенціалу потоків, що відходять; зниження гідравлічного опору в системах і втрат тепла в довкілля. Нафтопереробні і нафтохімічні підприємства є крупними споживачами палива і енергії. У їх енергетичному балансі прямого палива припадає на 43...45 %, тепловій енергії – 40...42 % і електричної – 13...15 %. Корисне використання енергетичних ресурсів не перевищує 40...42 %, що приводить до перевитрати палива і утворення теплових викидів в довкілля.

3. Створення принципово нових маловідхідних технологічних процесів. Цього можна добитися вдосконаленням каталізаторів, техніки і технології виробництв. Маловідхідні процеси ефективніші, ніж процеси з дорогими очисними спорудами. Економічно отримувати невелику кількість сильно концентрованих відходів, які можна переробляти або ліквідовувати за спеціальною технологією, чим великий об'єм сильно розбавлених відходів, що скидаються в біосферу.

4. Створення і впровадження замкнутих систем водокористування, що включають (або що зводять до мінімуму) використання свіжої води і скидання стічних вод у водоймища.

5. Забезпечення високої експлуатаційної надійності, герметичності і довговічності функціонування устаткування і всіх систем виробництва. Зведення до мінімуму або виключення вірогідності аварій, вибухів, пожеж і викидів отруйних речовин в довкілля. Розробка автоматизованих систем забезпечення екологічної безпеки виробництв і комплексів.

6. Забезпечення високої якості цільових продуктів, використовуваних в народному господарстві. Екологічно чистими мають бути не лише самі технологічні процеси, але і товарні продукти, що випускаються в них. Так, моторні палива повинні задовольняти збільшеним екологічним вимогам за вмістом сірчистих з'єднань, ароматичних вуглеводнів, шкідливих присадок, наприклад етиловій рідині.

7. Використання нових екологічно чистих продуктів з альтернативних джерел сировини, наприклад нафтової і природних газів, кисневмісних вуглеводнів (спиртів, ефірів) і водню в автомобільному транспорті. Переклад частини автотранспорту на альтернативні палива розглядається в багатьох країнах світу як радикальна міра зниження шкідливих викидів авто, оздоровлення повітряного басейну великих міст, що дозволяє одночасно значно розширити ресурси моторних палив. Світовий парк автомобілів, що

працюють в даний час лише на газовому паливі, перевищив 4,5 млн одиниць і зростає виключно швидкими темпами.

Крім того, оздоровленню довкілля сприяють також конструктивне вдосконалення і екологізація мобільної техніки. Так, стосовно автотранспорту це означає:

– дизелізацію, тобто переважне використання дизелів, в порівнянні з бензиновими автомобілями;

– удосконалення електромобілів;

– підвищення паливної економічності транспортних засобів за рахунок зниження їх тоннажності (переважний випуск автомобілів малого і особливо малого класів, міні-тракторів), використання легких синтетичних матеріалів замість сталі, кузовів з малим аеродинамічним опором;

– зниження токсичності транспортних засобів за рахунок вдосконалення конструкції двигунів і поліпшення процесу згорання (двигуни з турбонаддувом, форкамерні, малотоксичний двигун Стірлінга, двигуни з відключенням частини циліндрів при малих навантаженнях, двохпаливні двигуни, установка каталітичних запалювачів або нейтралізаторів вихлопних газів, електронних запалювачів, використання комп'ютерів).

***Екологізація нафтопереробної технології***

Для запобігання забрудненню довкілля продуктами переробки нафти здійснюється комплекс заходів, які істотно впливають на чистоту атмосферного повітря і водоймищ. Оскільки понад 40% від загального об'єму викидів вуглеводнів в атмосферу припадає на частку резервуарних парків, різкого зниження їх втрат удається добитися, застосовуючи для зберігання нафті і світлих нафтопродуктів резервуари з понтонами і плаваючим дахом.

Запобіганню втратам вуглеводнів сприяє також з'єднання резервуарів між собою газозрівняльними лініями, що дозволяють виділяти пари, що витісняються з резервуару при закачуванні в нього продукту не в атмосферу, а в сусідній резервуар. Практика експлуатації нафтопереробних заводів показала, що у ряді випадків можна взагалі відмовитися від спорудження резервуарних парків, перейти до використання так званого жорсткого зв'язку між установками – постачальниками і споживачами сировини. В середині 70-х років на схему жорсткого зв'язку або інакше «прямого живлення» було переведено багато установок каталітичного риформінгу і гідроочистки.

Вузли зворотнього водопостачання і очисні спорудження каналізаційних систем – друге за величиною джерело забруднення атмосфери вуглеводнями і сірководнем. Найбільш ефективний засіб боротьби з втратами – скорочення забруднення оборотної води і каналізаційних стоків нафтою і нафтопродуктами, використання ефективніших радіальних відстійників. Спорудження апаратів повітряного охолоджування замість водяних кожухотрубчастих холодильників, заміна сальникових ущільнень насосів торцевими, впровадження герметичних насосів і компресорів без мастила створили умови для значного зменшення втрат нафтопродуктів з водою і стоками.

Для зниження шкідливого впливу викидів від факельних свічок на

нафтопереробних заводах добиваються максимально можливого скорочення скидання пари і газів у факельні системи, уловлюють і повертають на повторну переробку продукти, що поступають у факельну систему, покращують умови згорання на факельній свічці.

В результаті проведення комплексу заходів, у тому числі герметизації резервуарів і дренажних пристроїв, насосного устаткування і арматури, поліпшення товарно-транспортних операцій, підвищення ефективності уловлювання нафтопродуктів у водоочисних спорудах, продувки при підготовці устаткування до ремонту удалося значно скоротити втрати нафти і нафтопродуктів.

Ефективним методом захисту довкілля є впровадження маловідхідних або безвідходних процесів, що дозволяють зменшувати або виключати скидання відпрацьованих реагентів, шлаків, понизити водоспоживання, нейтралізувати димові гази, що відходять.

Важливою проблемою для галузі залишається скорочення викидів діоксиду сірки. Ефективний засіб запобігання утворенню $SO_2$ – видалення сірки з сировини установок каталітичного крекінгу.

Для цього всі установки каталітичного крекінгу сірчистої сировини, що знов будуються, обладнані блоками гідроочистки вакуумного дистиляту.

Запобігання викиду оксиду вуглецю досягається створенням систем допалювання CO, а для очищення від каталізаторного пилу служать ефективні системи уловлювання, що складаються з циклонів і електрофільтрів.

Забруднення водоймищ продуктами переробки нафти можна уникнути, якщо при проектуванні і експлуатації підприємства використовувати:

- широке використання систем оборотного водопостачання;
- максимальне використання повітряного охолоджування замість водяного;
- впровадження глибокого очищення стоків з подальшим поверненням їх в оборотне водопостачання;
- виключення залпових скидів стічних вод;
- повнішу утилізацію технологічних конденсатів усередині установок;
- виключення використання у вакуумних системах конденсаторів змішування;
- відмову від охолоджування гарячих стоків і конденсатів шляхом безпосереднього змішування з водою;
- включення у разі потреби до складу заводу установок по упарюванню води з солевмісних стоків, утилізації сірчисто-лужних стоків і шламів.

Виконання цих вимог дозволяє звести до мінімуму використання свіжої води, скидати у водоймище лише очищені стічні води.

# ТЕМА 3. ПЕРЕРОБКА ТВЕРДОГО ПАЛИВА

## 3.1. Види та походження твердих палив

Тверді палива, що використовуються як джерело енергії і сировина для хімічного виробництва, підрозділяються на палива природного походження – *природні* та палива штучні – *синтетичні.* До природних палив відносяться торф, буре і кам'яне вугілля, антрацит, горючі сланці. Вони називаються також викопними твердими паливами. *Штучними паливами* є кам'яновугільний, торф'яний і нафтовий кокс, що отримують пірогенетичною переробкою різних видів природного палива, а також брикети і вугільний пил – продукти механічної переробки твердого палива.

*Викопним твердим паливом* називаються природні тверді горючі речовини органічного походження, що утворилися із залишків відмерлих рослин і планктонів в результаті бактерійної дії. У земній корі тверді викопні палива знаходяться у вигляді вуглецевих осадових порід, що створюють родовища або басейни. Всі викопні тверді палива за матеріалом, з якого вони утворилися, діляться на сапропеліти і гумоліти.

*Сапропеліти* виникли в результаті відновного розкладання залишків сапропелю – мулистих відкладень, що утворилися на дні водних басейнів з планктону і нижчих рослин. До сапропелітів відносяться горючі бітумінозні сланці і деякі інші копалини.

*Гумоліти* виникли в результаті окислювального розкладання залишків вищих рослин. Вони підрозділяються на:

– гуміти, що складаються в основному з гумусових речовин і

– лінтобіоліти, що утворилися із стійких структурних елементів нижчих рослин (спори, пилок і т. п.).

Основні види викопних твердих палив (торф, буре і кам'яне вугілля, антрацит) відносяться до гумітів.

В даний час загальноприйнята біогенна теорія походження викопних твердих палив, згідно якої вони утворюються в результаті синтезу з продуктів розкладання рослинних залишків за рахунок життєдіяльності мікроорганізмів. Процес формування твердого палива класу гумітів може бути представлений в такій послідовності. Він починається з біогенного розпаду рослинних залишків в результаті протікання ензиматичних реакцій деструкції, гідролізу, окислення – відновлення. Ці реакції приводять до утворення продуктів, які частково використовуються мікроорганізмами для живлення і розмноження, але головним чином вступають у вторинні процеси полімеризації і поліконденсації. При цьому утворюються нові речовини різного складу і структури, у тому числі гумінові високомолекулярні кислоти, що містять сконденсовані ароматичні з'єднання, які складають основу гумітів. Ці процеси супроводжуються відщепленням оксиду вуглецю (IV), води і простих вуглеводнів, внаслідок чого маса «вуглефікується» – збагачується вуглецем і обідняється воднем і киснем. Вони продовжуються до завершення утворення буровугільного покладу, до покриття органічних

відкладень мінеральними осадовими породами. Подальші перетворення бурого вугілля на кам'яне вугілля відбуваються під впливом вже чисто абіогенних чинників: високої температури, тиску, впливу довколишніх покладів мінералів.

Глибина перетворення вихідних біогенних матеріалів в результаті вуглеутворення в тверді палива, характеризується так званою мірою вуглефікації (метаморфізму) їх, під якою розуміють середній вміст вуглецю в паливі (у мас. % або частках). Зі збільшенням мірі вуглефікації тверді гумітові палива утворюють генетичний ряд: торф – буре вугілля – кам'яне вугілля – антрацит

Міра вуглефікації приведена в табл.3.1.

Таблиця 3.1. Міра вуглефікації викопних твердих палив

| Паливо | Торф | Буре вугілля | Кам'яне вугілля | Антрацит |
|---|---|---|---|---|
| Міра вуглефікації, % мас. | 58 – 62 | 67 – 75 | 76 – 92 | 93 – 96 |

Тверді палива складають основну масу відомих викопних палив на Планеті. Їх сумарні запаси на декілька порядків перевищують запаси рідкого (нафта) і газоподібного палива. У таблиці. 3.2 приведені загальногеологічні запаси (ЗГЗ) і умовно доступні запаси (УДЗ) твердого викопного палива в світі і на території СНД.

Таблиця 3.2. Запаси твердого викопного палива, млрд.т УТ

| Палив | На території СНД | | Світові | |
|---|---|---|---|---|
| | ЗГЗ | УДЗ | ЗГЗ | УДЗ |
| Копалини вугілля | 6172 | 1617 | 11210 | 2880 |
| Торф | 60 | 15 | 98 | 26 |
| Горючі сланці | 50 | 13 | 114 | 28 |

## 3.2. Камінне вугілля

### *3.2.1. Будова і властивості кам'яного вугілля*

Кам'яне вугілля різної природи є найбільш поширеним видом твердого викопного палива. Це неоднорідні тверді речовини чорного або чорно-сірого кольору, включаючі чотири типи макроінгредієнтів, що розрізняють по блиску, зовнішньому вигляду і складу: блискучий (вітрен), напівблискучий (кларен), матовий (дюрен) і хвилястий (фюзен). Співвідношення цих інгредієнтів, що складають органічну масу кам'яного вугілля, характеризує їх структуру, хімічний і мінералогічний склад і обумовлює їх різноманіття і відмінність властивостей.

До складу органічної частини кам'яного вугілля входять бітуми, гумінові кислоти і залишкове вугілля. Молекулярна структура органічної частини вугілля є жорстким тривимірним полімером нерегулярної будови, що містить рухливу фазу у вигляді різноманітних мономолекулярних

з'єднань. Обидві фази побудовано з окремих фрагментів, що включають ароматичні, у тому числі багатоядерні системи з аліфатичними замісниками і азотвмісні гетероцикли, сполучені містиковими зв'язками, що гідруються C-C, C-O-C, C-S-C, C-NH-C. Ступінь конденсованості фрагментів ($n$) залежить від міри вуглефікації кам'яного вугілля. Так, при мірі вуглефікації 78% $n$ = 2, при мірі 90% $n$ ~ 4, для антрациту $n$ = 12. У складі кам'яного вугілля встановлена також наявність різних функціональних груп: гідроксильної (спиртні і фенольні), карбонільної, карбоксильної та сірковміщуюючої груп -SR- і -SH.

Найважливішими характеристиками кам'яного вугілля, від якого залежать можливість і ефективність їх використання, є зольність, вологість, сірчистість, вихід летких речовин і механічні властивості, а для вугілля, яке використовують як сировину для термохімічної переробки, також спікливість і коксованість.

*Зольність.* Золою називається негорюча частина вугілля, що складається з мінеральних речовин, що містяться в паливі. До складу золи входять оксиди алюмінію, кремнію, заліза (Ш), кальцію і магнію. Висока зольність знижує теплоту згорання вугілля і погіршує якість отримуваного коксу. Зольність кам'яного вугілля коливається від 3 до 30% і може бути знижена їх збагаченням. Вугілля для коксування, повинне мати зольність не вище 7 – 7,5%.

*Вологість.* Загальна вологість вугілля складається із зовнішньої, створюючої краплі або плівку на поверхні, і внутрішньої (пірогенетичної), що виділяється в процесі коксування. Волога є баластом і вона здорожує транспортування вугілля, утрудняє підготовку його до коксування, зберігання і дозування, а також підвищує витрату тепла на коксування та збільшує час коксування. Вологість вугілля для термохімічної переробки не повинна перевищувати 7%.

*Сірчистість.* Сірка в кам'яному вугіллі знаходиться у вигляді колчеданної, сульфатної і органічної. Загальний вміст сірки у вугіллі коливається від 0,4 до 8%. Оскільки в процесі коксування велика частина сірки залишається в коксі і може при виплавці чавуну переходити в метал, викликаючи його червоноламкість, вугілля необхідно десульфувати збагаченням.

*Вихід летких речовин.* Леткими речовинами кам'яного вугілля називаються пароподібні і газоподібні речовини, що виділяються з вугілля при нагріванні його без доступу повітря при певній фіксованій температурі. Вихід летких речовин залежить від умов утворення, хімічного складу і міри вуглефікації вугілля, а також від температури, швидкості нагрівання та витримки при заданій температурі. Із збільшенням міри вуглефікації вихід летких речовин зменшується. Так, для торфу він складає близько 70%, для бурого вугілля 65 – 45%, кам'яного вугілля 45 – 10%, для антрациту менше 10%. Методика виходу летких речовин стандартизована. Вихід визначається нагріванням навішування вугілля при 850°C і витримці при цій температурі протягом семи хвилин.

*Коксованість.* Коксованість вугілля залежить від його петрографічного складу, міри вуглефікації, виходу летких речовин, температурного інтервалу переходу в пластичний стан, міри в'язкості в цьому стані, динаміки газовиділення, а також технології підготовки вугільної шихти і режиму коксування.

Обмежені запаси вугілля, що коксується, привели до необхідності використовувати як сировину коксохімічного виробництва суміші вугілля різних марок, узятих в певному співвідношенні. Склад подібної шихти повинен забезпечувати утворення коксу із заданими технічними характеристиками, необхідну повноту спікання при коксуванні, належний вихід газу і хімічних продуктів коксування.

### *3.2.2. Класифікація кам'яного вугілля*

В основу технологічної класифікації кам'яного вугілля покладені вихід летких речовин і товщина пластичного шару, що утворюється при нагріванні. У країнах СНД для кожного вугільного басейну прийнята своя класифікація (стандарт), оскільки при однакових класифікаційних параметрах по спікливості вугілля різного походження повинне давати кокс однакової якості. У таблиці. 3.3 приведена технологічна класифікація вугілля одного з басейнів, по якій вони діляться на 7 марок (класів).

Таблиця 3.3. Технологічна класифікація вугілля

| Марка вугілля | | Вихід летких речовин, % | Товщина пластичного шару, мм |
|---|---|---|---|
| Найменування | Позначення | | |
| Довгополум'яний | Д | 42 | – |
| Газовий | Г | 35 | 6 – 15 |
| Жирний | Ж | 35 – 27 | 13 – 20 |
| Коксівний | К | 27 – 18 | 14 – 20 |
| | | | Продовження таблиці 3.3 |
| Отощенний спікающ. | Ос | 22 – 14 | 6 – 13 |
| Тощий | Т | 17 – 19 | – |
| Антрацит | А | 9 | – |

### *3.2.3. Запаси кам'яного вугілля і їх використання*

Велика частина енергетичних ресурсів твердого палива зосереджена на території РФ, США, КНР і Канади, на них припадає більше 90% світових запасів викопного вугілля.

Вугільні ресурси розрізняються глибиною залягання пластів, мірою вуглефікації, географічним поширенням.

Методи видобутку кам'яного вугілля залежать від глибини їх залягання. Відкритий видобуток вугілля, в 2 – 4 рази дешевший, ніж шахтний метод, хоча це пов'язано з необхідністю вирішувати завдання рекультивації землі.

В даний час близько 60% викопного вугілля, що добувається, використовується для вироблення теплової (технологічна пара, гаряча вода) і електричної енергії і до 30% для виробництва металургійного коксу. Інше вугілля споживається комунально-побутовим господарством і дрібними споживачами. У зв'язку з вдосконаленням доменного процесу (за рахунок використання газоподібного і рідкого палива), підвищенням міри регенерації чорних металів і розвитком методу доменного виробництва сталі, доля кам'яного вугілля, використовуваного для виробництва коксу у всьому світі безперервно знижується.

### *3.2.4. Кам'яне вугілля як хімічна сировина*

Значна частина викопного вугілля піддається високотемпературній (пірогенетичній) переробці, тобто є хімічною сировиною. Мета такої переробки – отримання з вугілля цінних вторинних продуктів, використовуваних як паливо і напівпродукти основного органічного синтезу.

Всі методи переробки викопного вугілля засновані на гетерогенних, в більшості випадків некаталітичних, процесах, що протікають в багатофазній системі при високих температурах. У цих умовах матеріал вугілля зазнає глибоких змін, що приводять до утворення нових твердих, рідких і газоподібних продуктів. За призначенням і умовам процеси пірогенетичної переробки твердого палива підрозділяються на три типи: піроліз, газифікація і гідрування.

*Піролізом* або *сухою перегонкою* називається процес нагрівання твердого палива без доступу повітря з метою отримання з нього твердих, рідких і газоподібних продуктів різного призначення. Залежно від умов процесу і природи вторинних продуктів розрізняють *низькотемпературний піроліз або напівкоксування* і *високотемпературний піроліз або коксування.* По масштабах виробництва, об'єму і різноманітності вироблюваної продукції процес коксування займає перше місце серед всіх процесів переробки твердого палива.

Напівкоксування проводять при 500 – 580°С з метою отримання штучного рідкого і газоподібного палива транспортабельного і більш цінного, ніж вихідне тверде паливо. Продукти напівкоксування – горючий газ, використовуваний як паливо з високою теплотою згорання і сировини для органічного синтезу, смола, яка є джерелом отримання моторних палив, розчинників і мономерів і напівкокс, використовуваний як паливо і добавка до шихти для коксування. Сировиною для напівкоксування є низькосортне кам'яне вугілля з високим вмістом золи, буре вугілля і горючі сланці.

Процеси гідрування і газифікації ставлять за мету отримання з твердого палива, відповідно, рідких продуктів, використовуваних як моторне паливо, і горючих газів. Впровадження цих методів переробки підвищує значення твердих палив і кам'яного вугілля зокрема в паливному балансі країни.

## 3.3. Коксування кам'яного вугілля

### *3.3.1. Загальні відомості про коксування кам'яного вугілля*

*Коксування* – метод переробки палив, переважно вугілля, що полягає в нагріванні їх без доступу повітря до 900 – 1050°С. Паливо при цьому розкладається з утворенням летких речовин і твердого залишку – коксу.

При поступовому нагріванні компоненти вугілля зазнають глибокі фізичні і хімічні перетворення: до 250°С відбувається випар вологи, виділення окислу і двоокису вуглецю; біля 300°С починається виділення пари смоли і утворення пірогенетичної води; вище 350°С вугілля переходить в пластичний стан; при 500 – 550°С спостерігається бурхливе розкладання пластичної маси з виділенням первинних продуктів (газу і смол) і тверднення її з утворенням напівкоксу. Підвищення температури до 700$^0$С супроводжується подальшим розкладанням напівкоксу, виділенням з нього газоподібних продуктів; вище 700$^0$С переважно відбувається зміцнення коксу. Леткі продукти, стикаючись з розжареним коксом, нагрітими стінками і стінками камери, в якій відбувається коксування, піддаються піролізу, перетворюються на складну суміш пари і газів, що містять водень, метан і інші компоненти. Велика частина сірки і всі мінеральні речовини залишаються в коксі.

Таким чином, *коксування* – це складний двофазний процес, що складається з процесів теплопередачі, дифузії і великої кількості хімічних реакцій. При коксуванні кам'яного вугілля в результаті отримують наступні продукти: кокс, коксовий газ, кам'яновугільну смолу, сирий бензол, надсмольну воду і солі амонію (переважно сульфат амонію).

Сировиною для коксування є вугілля що спікається, яке дає міцний і пористий металургійний кокс, наприклад, вугілля марки К. Однак, в промисловій практиці складається суміш – шихта, що складається не лише з вугілля, що коксується, але і вугілля інших марок, наприклад, шихта з донецького вугілля має приблизно наступний склад: газового вугілля 20%, жирного 40%, коксівного 20%, і отощене, яке спікається 20%. Включення в шихту вугілля різних марок дозволяє розширити сировинну базу коксохімічної промисловості, отримати якісний кокс і забезпечити високий вихід смоли, сирого бензолу і коксового газу.

По виходу летких речовин кам'яне вугілля підрозділяється на наступні марки: Д – довгополум'яне, Г – газове, Ж – жирне, К – коксівне, ОС – отощенно-спікаюче: Т – худе, ПА – напівантрацити, А – антрацити. З вугілля марок, Д, Г, Ж, К, ОС виділяється від 18 до 44% летких речовин, тоді як з вугілля останніх марок – від 1 до 14%.

Розглянемо процеси, що відбуваються при нагріванні вугілля без доступу повітря.

При повільному і поступовому нагріванні компоненти вугілля зазнають фізичні і хімічні перетворення:

- до 250° С відбувається виділення окислу і двоокису вуглецю і випар води;
- при температурі 300 – 350°С у газову фазу виділяються пари смол і

утворюється пірогенетична вода, а вугілля переходить в пластичний стан;

- при 500 – 550°С відбувається розкладання пластичної маси вугілля з утворенням первинних продуктів газу і смоли, що складається з парафінових, нафтенових, неграничних і ароматичних вуглеводнів, і твердіння маси з утворенням напівкоксу;
- при 700°С і вище відбувається подальше виділення летких продуктів і зміцнення коксу.

Леткі продукти, знаходячись в зоні високих температур, піддаються піролізу. Парафінові вуглеводні розкладаються на граничні і неграничні вуглеводні

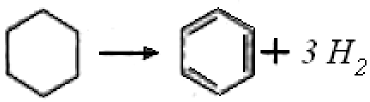
$$C_4H_{10} \rightarrow C_2H_6 + C_2H_4$$

Неграничні вуглеводні піддаються полімеризації і дегідруванню

$$2C_2H_4 \rightarrow CH_2{=}CH - CH{=}CH_2 + H_2$$

Дієнові вуглеводні, що утворюються, взаємодіють з олефінами з утворенням ароматичних вуглеводнів.

Нафтенові вуглеводні піддаються дегідрогенізації з утворенням ароматичних вуглеводнів



Ароматичні вуглеводні є стійкішими в умовах коксування, накопичуються в смолі. Отже, парогазова суміш, що утворюється в процесі коксування, містить в основному з'єднання ароматичного ряду і гази, що містять водень, метан, окис і двоокис вуглецю.

З прямого коксового газу виділяють такі цінні продукти, як кам'яновугільну смолу, сирий бензол, надсмольну воду і аміак.

З 1 т вугілля, що переробляється, в середньому виділяються такі продукти (у кг):

| | |
|---|---|
| Кокс | 700 – 800 |
| Смола | 20 – 40 |
| Бензол | 8 – 12 |
| Коксовий газ, м$^3$ | 280 – 340 |
| Аміак | 2 – 4 |

Велика частина сірки і всі мінеральні речовини вихідного вугілля залишаються в коксі.

### *3.3.2. Загальна схема коксохімічного виробництва*

Сучасне коксохімічне підприємство – це великомасштабне комплексне виробництво, в якому утилізуються і переробляються всі компоненти коксованої сировини. Існує два типи коксохімічних підприємств:

– заводи з повним циклом коксохімічного виробництва, розміщувані окремо від металургійних підприємств

– коксохімічні цехи (виробництва), що входять до складу металургійних комбінатів, і розміщувані на одному майданчику з ними.

Металургійний кокс складає найважливіший компонент; сировини в

доменному процесі і транспортування його економічно невигідне. Крім того, коксохімічні заводи часто кооперують з виробництвами аміаку і азотної кислоти, основного органічного синтезу, фарбників, вибухових речовин і ракетних палив, пластичних мас, в яких як сировина використовуються продукти коксохімії.

Відповідно до призначення всі цехи коксохімічного заводу підрозділяються на основні та допоміжні. До основних виробничих цехів відносяться:

1) Вуглепідготовчий цех, де здійснюється прийом, зберігання і підготовка вугілля до коксування. Готова продукція цеху – вугільна шихта.

2) Коксовий цех, в якому відбувається основний процес, – переробка вугільної шихти із отриманням цільового продукту коксу і летких хімічних продуктів – прямого коксового газу (ПКГ) – коксування.

3) Цех уловлювання, в якому відбувається охолоджування прямого коксового газу і виділення з нього хімічних продуктів: сирого бензолу (СБ), кам'яновугільної смоли (КВС) і з'єднань аміаку.

4) Переробні цехи (коксівний, смолоперегінний, ректифікації та інші), в яких хімічні продукти, що поступають з цеху уловлювання, піддаються подальшій переробці. Готовою продукцією цих цехів є індивідуальні ароматичні вуглеводні, нафталін, фталевий ангідрид, феноли, пек, пековий кокс та інші.

До допоміжних цехів відносяться: залізничний, ремонтний, енергетичний, господарський, ОТК, ЦЗЛ та інші. На рис. 3.1 представлена загальна схема коксохімічного виробництва.

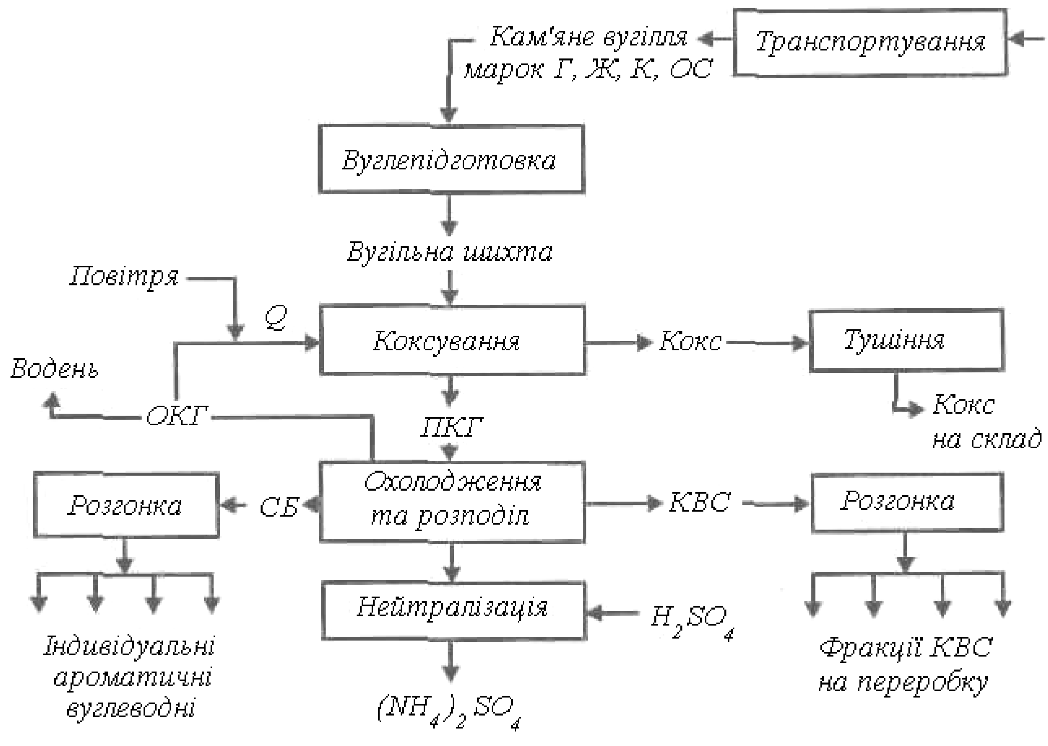



Рис. 3.1. Загальна схема коксохімічного виробництва

### *3.3.3. Технологічний процес коксування*

Процес коксування здійснюється в коксових печах – реакторах періодичної дії. Термофізичні процеси при коксуванні включають:

- теплопередачу від стінки до матеріалу шихти;
- дифузію продуктів піролізу через шар шихти;
- видалення цих продуктів з шихти.

Процес коксування складається з наступних стадій:

**Завантаження шихти в камеру печі і розрівнювання шихти штангою.**

**Коксування**. Продуктивність коксової печі визначається періодом коксування – часом від початку завантаження камери до видачі коксу, протягом якого відбуваються всі зміни, що приводять до утворення коксу і ПКГ. Період коксування з добавкою часу на операції завантаження і вивантаження шихти називається часом обороту або оборотом печі. Газоподібним паливом для обігріву коксових печей служать ОКГ, доменний газ, їх суміші. Технологічний режим роботи коксових печей регулюється автоматично.

**Вивантаження коксу** (видача коксового пирога) за допомогою коксовиштовхувача в гасильний вагон. Коксову батарею можна розглядати як реактор безперервної дії, хоча кожна окрема піч в ній працює періодично.

**Гасіння коксу**. Кокс, вивантажуваний з печі в коксогасильний вагон, має температуру 950 – 1100°С. Аби запобігти його горінню на повітрі і забезпечити можливість транспортування до складу і зберігання, кокс має бути охолоджений до 250 – 100°С, при якій виключається його самозагорання. Для цього розжарений кокс інтенсивно охолоджують мокрим або сухим методом.

**Сортування коксу**. Кокс після гасіння сортується по розміру на грохотах різної конструкції.

Сучасна коксова піч представляє складну теплотехнічну споруду, що складається з:

– камери для завантаження вугільної шихти;

– огрівального простінка, в якому розташовані 28 – 32 опалювальних каналів (вертикалів), де відбувається горіння нагрітого газоподібного палива для обігріву стінок камери;

– системи газорозподільних та повітряних каналів для подачі газу і повітря для опалювання печі;

– регенераторів для підігрівання газоподібного палива і повітря, що подаються в піч і для відведення продуктів горіння палива;

– системи відведення летких продуктів коксування.

Сировиною для отримання коксу є вугілля марки К, що коксується і спікається, створюючі міцний і пористий кокс, проте таке вугілля в надрах землі міститься мало, тому з метою розширення сировинної бази для коксування готують тонко-подрібнену (до 3 мм) суміш – шихту, до складу якої, наприклад, входить по 20% вугілля марок Г, К, ОС до 40% вугілля марки Ж. Така суміш вугілля при коксуванні забезпечує отримання *якісного*

*коксу*.

Коксові печі – камери є печами непрямого нагріву, тобто нагрівання в них шихти відбувається в результаті передачі тепла гріючих газів через стінку камери. Вони футеровані вогнетривкою цеглою. Камери по 60 – 70 штук з'єднуються між собою в коксові батареї. Між камерами є простори (простінки), в яких спалюється генераторний або коксовий газ. Температура в простінках печі досягає 1400°С. Оскільки вогнетривка цеглина і вугілля є поганими провідниками тепла, а для отримання коксу потрібно нагрівати шихту до 900 – 1050°С, то камери виконують у вигляді вузьких каналів: шириною 0,4 м, завдовжки 13 – 14 м і заввишки 4 – 4,5 м, В таку піч завантажується до 15 т шихти.

На рис. 3.2 показана схема коксової печі. Вона має дві торцеві сторони – коксівну (на рисунку показана справа), куди виштовхується з камери кокс (коксовий пиріг), і машинну (зліва) – для введення в камеру коксовиштовхувача 5, що є пластиною, розмір якої трохи менше перетину камери. При коксуванні машинна і коксова сторони камери щільно закриваються дверцями 3 і 4.

Через отвори в камері завантажується шихта за допомогою завантажувального вагону з бункерами, який переміщається по рейковому шляху, розташованому над коксовими камерами, і обслуговує десятки камер.

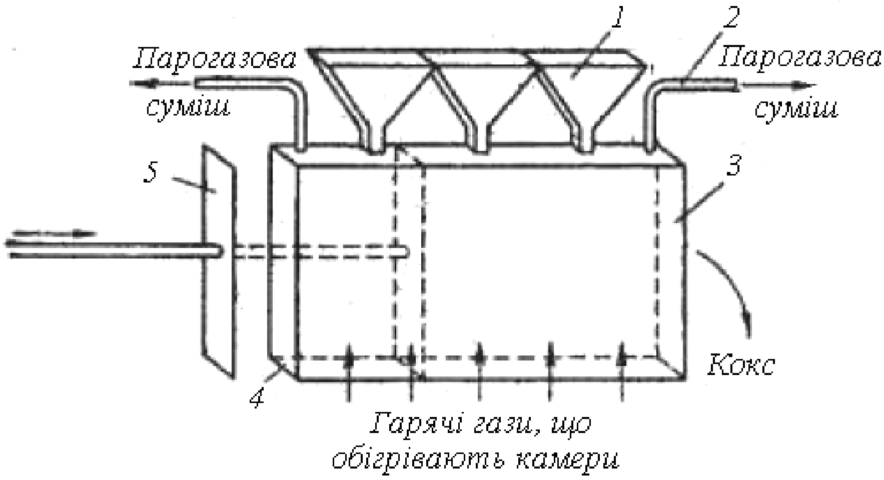



Рис. 3.2. Схема коксової камери:
*1* – бункери; *2* – стояк; *3, 4* – дверці камери; *5* – коксовивтовхувач

Після закінчення завантаження шихта в камері розрівнюється, завантажувальні отвори закриваються, і починається процес коксування. Парогазова суміш виводиться з камери через стояк *2*, сполучений з газопроводом.

У верхньому перекритті камери є завантажувальні отвори для подачі шихти і отвори для відведення летких продуктів коксування (прямого коксового газу), які через газовідвід поступають в газозбірник, звідки прямують в цех уловлювання. З торців камера закривається дверима, які знімаються після закінчення коксування для видачі готового коксу з камери за допомогою коксовиштовхувача.

Конструкція коксової камери повністю забезпечує її герметичність і виключає підсос зовнішнього повітря і опалювальних газів. Кожна піч має по два регенератори, розташованих під камерою. Газоподібне паливо подається в кожен простінок батареї через розподільний газопровід. Батарея коксових печей обслуговується єдиним комплексом механізмів для завантаження вугільної шихти і вивантаження готового коксу, в якому входять вуглезавантажувальний вагон, коксовиштовхувач, штанга, що розрівнює шихту, машина для знімання дверей камери і коксогасильний вагон.

У коксохімічному виробництві застосовуються печі, що розрізняються конструктивними особливостями (розташування камер, спосіб підведення газу і повітря, спосіб утилізації теплоти продуктів горіння палива) і технологічним режимом (послідовність підйому температури, склад обігріваючого газу). Проте всі вони можуть бути зведені до двох типів: печі з перекидними каналами і печі з рециркуляцією продуктів горіння.

У печах з рециркуляцією продуктів горіння для поліпшення рівномірності обігріву по довжині і висоті камер у вертикалах, здійснюється рециркуляція продуктів горіння шляхом подачі частини їх в полум'я газу, який горить, що уповільнює процес його горіння і подовжує факел полум'я. Печі цього типа є найбільш поширеними.

На рис. 3.3 показана схема нагрівання шихти в камерах коксової батареї (поперечний розріз) з перекидним над сводом камер ходом топкових газів. Повітря, нагріте в регенераторах *4*, змішується з газом, який виходить з отворів *3*, розташованих між камерами *1*, і в простінку *2* відбувається згорання газоподібного палива. Нагріті топкові гази огинають камеру, підігрівають її з іншого боку і відходять через регенератори тепла в димову трубу, нагріваючи в них насадку.

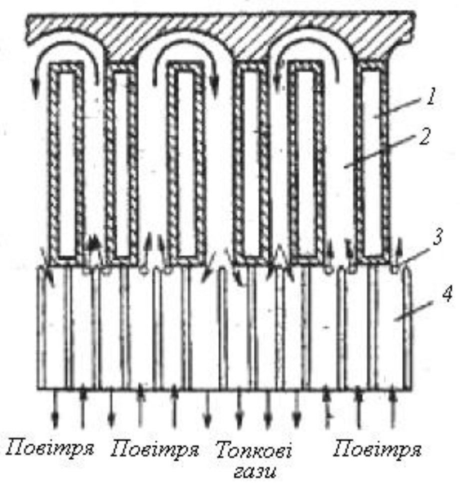



Рис. 3.3. Схема нагрівання камер коксової батареї (поперечний розріз з перекидними каналами): *1* – камера; *2* – простінки; *3* – отвори для газу; *4* – регенератори

Потік газу і повітря перемикають через 20 – 30 хв на нагрітих топковими газами регенератори, при цьому потік газів обігріває зворотну сторону камери. Така конструкція дозволяє рівномірно обігрівати камеру з

обох боків. Шихта знаходиться в камері 13 – 17 годин. Гази, що виділяються при коксуванні, виводяться з камери і подаються на переробку.

Після закінчення процесу коксування камеру відключають від газоходу коксового газу, відкривають дверці з обох торцевих сторін камери і виштовхують кокс коксовиштовхувачем в гасильний вагон, що знаходиться з коксового боку камери. Гасильний вагон електровозом подається в гасильну башту, де кокс гаситься водою. Після охолоджування кокс подають на сортування і зберігання.

Розвантаження камер проводиться по черзі. Неважко підрахувати, що при часі знаходження шихти в камері протягом 13 – 17 годин коксівна, батарея, що складається з 60 – 70 камер, видає кокс через 15 – 30 хвилин.

Після розвантаження камери її торцеві сторони закриваються, і цикл роботи повторюється. Один коксовиштовхувач, пересуваючись уздовж батареї, обслуговує всі камери.

Всі операції по обслуговуванню коксових печей (завантаження, з'їм і закриття дверей і люків, видача і гасіння коксу) механізовані і автоматизовані.

## 3.4. Продукти коксування і їх переробка

### *3.4.1. Кокс і його використання*

*Кокс* є твердим матово-чорним пористим продуктом, пористим (пористість 45 – 55%), продуктом, органічна частина якого містить 94 – 96% вуглецю, 1,5% водню, 1,5 – 2,0 % кисню і 1,2 – 1,7% сірки. Якість коксу визначається механічною міцністю, теплотворною здатністю, горючістю (характеризує швидкість горіння коксу), реакційною здатністю (швидкість відновлення ним двоокиси вуглецю), вмістом сірки, золи, летких речовин і вологи. При нагріванні до 800 °С з коксу не виділяються леткі речовини.

З тонни сухої шихти отримують 650 – 750 кг коксу. Він використовується, головним чином, в металургії, а також для газифікації, виробництва карбіду кальцію, як реагент і паливо у ряді галузей хімічної промисловості. Широке використання коксу в металургії визначає основні вимоги, що пред'являються до нього. Кокс повинен мати достатню механічну міцність, оскільки інакше він руйнуватиметься в металургійних печах під тиском стовпа шихти, що приведе до збільшення опору руху газів, розладу роботи доменної печі. Кокс повинен мати теплотворну здатність 31400 – 33500 кДж/кг. Показниками якості коксу є горючість і реакційна здатність. Перший характеризує швидкість горіння коксу, другий – швидкість відновлення ним двоокису вуглецю. Якість коксу характеризується також вмістом в нім сірки, золи, вологи і виходом летких продуктів.

Присутність сірки різко знижує якість коксу, оскільки при відновній плавці залізняку сірка переходить в чавун, знижуючи його якість. Підвищений вміст води зменшує теплотворну здатність коксу, тому кількість води має бути не більше 5%. До складу коксу входить 10 – 11% мінеральних речовин, які є баластом і при його згоранні переходять в золу.

### *3.4.2. Коксові гази*

*Прямий коксовий газ* є сумішшю газоподібних і пароподібних речовин. *Коксовий газ* виходить в кількості 310 – 340 м$^3$ на тонну сухого вугілля. Склад і вихід коксового газу визначається температурою коксування. З камери, в якій відбувається коксування, виходить так званий прямий коксовий газ, що містить газоподібні продуті, пари кам'яновугільної смоли, сирого бензолу і води. Після видалення з нього смоли, сирого бензолу, води і аміаку виходить так званий зворотний коксовий газ, який використовується як сировина для хімічного синтезу. Окрім цього коксовий газ застосовується як промислове паливо.

### *3.4.3. Кам'яновугільна смола її використання і переробка*

*Кам'яновугільна смола* – в'язка чорно-бура рідина, що містить близько 500 різних речовин. Найбільш цінними компонентами смоли є ароматичні і гетероциклічні з'єднання: бензол, толуол, ксилоли, фенол, нафталін та інші. Щільність смоли 1,17 – 1,20 г/см$^3$. Вихід смоли складає 3 – 4% ваги коксованого газу.

Склад смоли залежить від температури коксування, а вихід – від температури і природи вихідного вугілля. З підвищенням температури поглиблюється піроліз вуглеводнів, що знижує вихід смоли і збільшує вихід газу.

Кам'яновугільна смола (КВС) представляє складну суміш речовин (ідентифіковано близько 500 з'єднань, що становлять 60% маси смоли) різних класів. Їх можна підрозділити на:

– нейтральні з'єднання, до яких відносяться ароматичні вуглеводні (нафталін, антрацен, фенантрен, хризен), і гетероциклічні з'єднання (тіофен, тіонафтен, індол, карбазол і ін.)

– з'єднання кислої природи, головним чином одно- і багатоатомні феноли (фенол, крезоли, ксиленоли та ін.)

– з'єднання основної природи, до яких відносяться піридин і його гомологи і хінолін.

Частину КВС (50 – 60%) складають високомолекулярні речовини невизначеного складу.

З кам'яновугільної смоли виділяють близько 60 продуктів різних найменувань, куди входять суміші і індивідуальні речовини, які є сировиною для синтезу фарбників, хімічних волокон, пластмас.

Процес переробки КВС складається з наступних операцій:

- обезводнення, знесолювання і знезолення смоли;
- ректифікація з відбором фракцій смоли;
- переробка фракцій і їх очищення від фенолів і піридинових речовин;
- отримання чистих індивідуальних з'єднань

У таблиці 3.4 представлений вміст основних компонентів в зневодненій КВС.

Ректифікація КВС здійснюється в трубчастих установках з використанням принципів однократного випару і фракційної конденсації.

Температурні інтервали і вихід фракцій при ректифікації КВС приведені в табл. 3.5.

Таблиця 3.4. Основні компоненти КВС

| Речовина | Вміст, % мас. | Речовина | Вміст, % мас. |
|---|---|---|---|
| Нафталін | 8 – 12 | Флуорантен | 2,2 – 3,3 |
| Гомологи нафталіну | 3,7 | Пірен | 1,2 – 2,1 |
| Флуорен | 1,2 – 2,0 | Хрізен | 2,0 |
| Фенантрен | 4 – 5 | Дифеніл | 0,2 – 0,4 |
| Антрацен | 1,0 – 1,3 | Хінолін і гомологи | 2,0 – 3,0 |
| Карбазол | 1,2 – 1,5 | Аценафтен | 1,4 – 1,8 |
| Оксібензол | 0,2 – 0,5 | Діфеніленоксид | 0,6 – 0,8 |
| Крезоли | 0,6 – 1,2 | Піридин і гомологи | 0,5 – 1,5 |

Таблиця 3.5. Вихід фракцій при розгоні КВС

| Назва фракції | Інтервал відбору, °С | Вихід, % від КВС |
|---|---|---|
| Легка | 170 | 0,5 – 1,0 |
| Фенольна | 170 – 210 | 2 – 4 |
| Нафталінова | 210 – 230 | 9 – 12 |
| Поглинювальна | 230 – 270 | 7 – 10 |
| Антраценова | 270 – 360 | 19 – 25 |
| Пік | 360 | 55 – 60 |

Схема ректифікації КВС представлена на рис. 3.4. Продуктивність сучасних смолорозгінних установок складає $10^5$ – $2 \cdot 10^5$ т смоли в рік.

Фракції, отримані розгоном КВС піддаються подальшій переробці з метою виділення з них індивідуальних речовин. На рис. 3.5 представлена загальна схема подібної переробки і отримувані продукти.

Для виділення з фракцій КВС індивідуальних з'єднань використовуються методи кристалізації, ректифікації і сублімації, а для виділення фенолів і піридинових речовин – обробка фракцій розчинами лугів і сірчаною кислотою з утворенням відповідних фенолятів і солей.

Що залишився після виділення з ПКГ всіх хімічних продуктів (пірогенетична вода, КВС, СБ, з'єднання аміаку) зворотний коксовий газ має середній склад: (у об. відсотках): водень 54 – 59, метан 23 – 28, інші нижчі алкани 2 – 3, оксид вуглецю (II) 5 – 7, оксид вуглецю (IV) 1,5 – 2,5, а також близько 4 – 5% азоту і кисень, що попали в газ в результаті підсосу повітря в піч при коксуванні. Масла, що залишаються при переробці фракцій КВС, використовуються у виробництві руберойду, асфальту, для просочення дерев'яних конструкцій. На основі пеку отримують вугільні електроди і

анодні маси.

### *3.4.4. Сирий бензол і його переробка*

*Сирий бензол* – це суміш, що складається з сірковуглецю, бензолу, толуолу, ксилолів і ін. речовин. Вихід сирого бензолу (СБ) складає 1,1% від кількості вугілля. Вихід залежить від складу і властивостей вихідного вугілля і температурних умов процесу. При розгоні з сирого бензолу отримують індивідуальні ароматичні вуглеводні і суміші вуглеводнів, які є сировиною для хімічної промисловості.

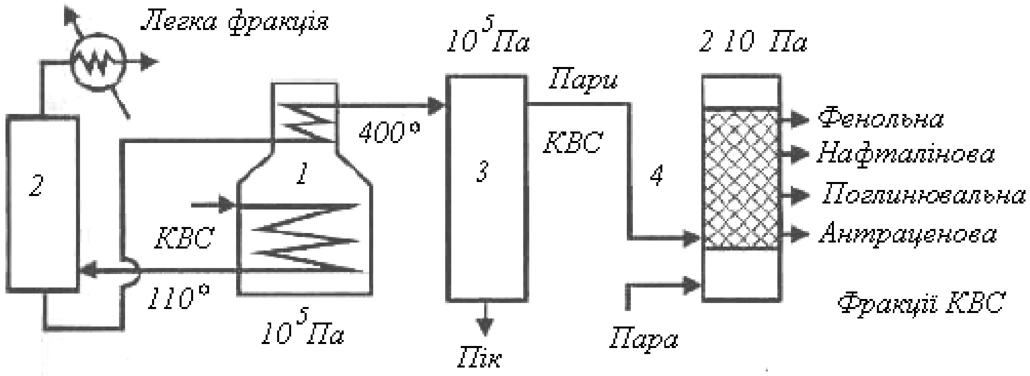



Рис. 3.4. Схема ректифікації кам'яновугільної смоли:
*1* – трубчаста піч, *2* – випарник першого рівня, *3* – випарник другого рівня, *4* – ректифікаційна колона

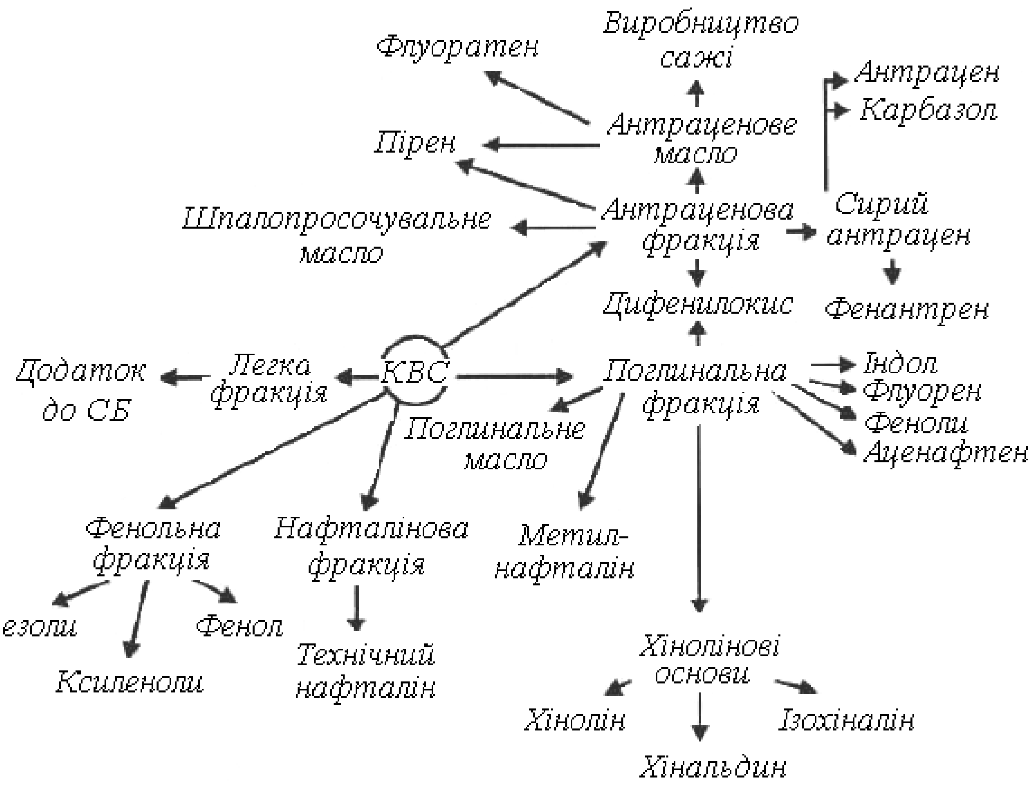



Рис. 3.5. Загальна схема переробки фракцій КВС

Процес переробки СБ включає наступні стадії:

– відділення легко киплячої сірковуглецевої фракції і отримання бензольно-толуольно-ксилольної фракції (БТК);

– очищення фракції БТК;

– ректифікація очищеної фракції БТК і отримання індивідуальних ароматичних вуглеводнів.

Найважливіша операція при переробці СБ – це очищення фракції БТК. Вона проводиться для видалення з фракції неграничних і сірчистих з'єднань, які можуть викликати нестабільність отриманих продуктів і отруєння каталізатора, якщо вони використовуються як сировина для подальшої переробки. Для очищення фракції БТК використовують сірчанокислотний метод і метод каталітичної гідроочистки.

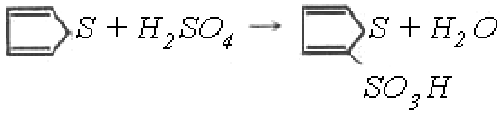
*При сірчанокислотному очищенні* протікають процеси полімеризації неграничних з'єднань з утворенням смол, відокремлюваних від фракції при ректифікації:

$$mC_nH_{2n} \xrightarrow{H^+} (C_nH_{2n})_m$$

реакції утворення розчинних у воді ефірів сірчаної кислоти:

$$R-CH=CH_2+H_2SO_4 \rightarrow R-\underset{\substack{|\\ OSO_3H}}{CH}-CH_3$$

і реакції сульфування теофена і його гомологів до сульфокислот, також розчинних у воді:



При використанні сірчаної кислоти концентрацією 92 – 94% сульфування ароматичних вуглеводнів практично не відбувається.

*При гідроочистці* з використанням алюмо-молібден-кобальтового каталізатора протікають реакції гідрування неграничних вуглеводнів:

$$C_6H_5-CH=CH_2+H_2 \rightarrow C_6H_5-CH_2-CH_3$$

азотвмісних і кисневмісних з'єднань:

$$CH_3CN+3H_2 \rightarrow C_2H_6+NH_3$$

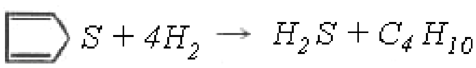
$$C_5H_5N+5H_2 \rightarrow C_5H_{12}+NH_3$$

$$C_6H_5OH+H_2 \rightarrow C_6H_6+H_2O$$

і сірчистих з'єднань:

$$CS_2+4H_2 \rightarrow 2H_2S+CH_4$$

$$R-SH+H_2 \rightarrow H_2S+RH$$



Ректифікація фракції БТК, а також первинний відгін головної сірковуглецевої фракції від СБ проводяться в колонах барботажного типа з колпачковими або ситчастими тарілками. При відгоні сірковуглецевої

фракції колона обігрівається глухою парою, при ректифікації фракції БТК в колону для пониження температури кипіння вводиться гостра пара. Продуктами ректифікації СБ є бензол, толуол і технічний ксилол, що складається з ізомерів діметилбензолу і етилбензолу. Для розділення ізомерів ксилолу використовують метод надчіткої ректифікації в колонах з 320 тарілками, а для відділення метаізомеру від параізомера з температурами кипіння 139,1°C и 138,4°C, відповідно, – метод кристалізації. На рис. 3.6 представлена принципова схема переробки сирого бензолу.

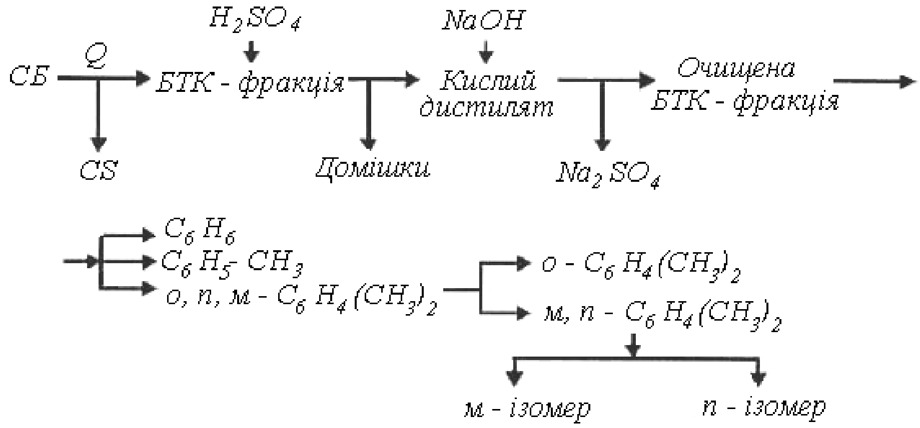



Рис. 3.6. Принципова схема переробки СБ

### *3.4.5. Надсмольна вода і її переробка*

*Надсмольна вода* є слабким водним розчином аміаку і амонійних солей з домішкою фенолу, піридинових речовин і деяких інших продуктів. З надсмольної води при її переробці виділяється аміак, який спільно з аміаком коксового газу використовується для отримання сульфату амонія і концентрованої аміачної води.

## 3.5. Уловлювання і розділення летких продуктів коксування

### *3.5.1. Склад і вихід летких продуктів*

Леткі продукти, що виділяються при коксуванні і створюючі *прямий коксовий газ* (ПКГ) складають до 15% від маси коксованої шихти, або близько 300 нм$^3$ на тонну шихти.

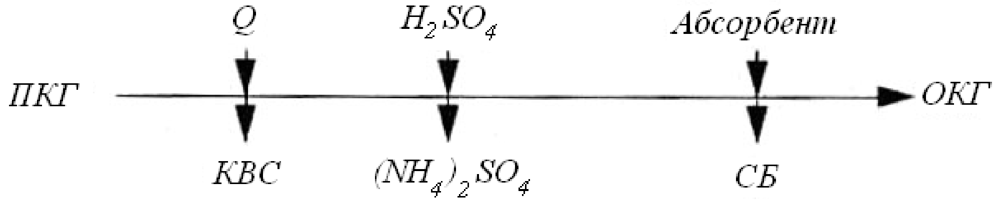
До складу ПКГ входять пірогенетична вода, суміш висококиплячих багатоядерних і гетероциклічних з'єднань – кам'яновугільна смола (КВС), ароматичні вуглеводні ряду бензолу, нафталін, аміак, з'єднання ціану, сірчисті з'єднання і, створюючі після їх відділення *зворотний коксовий газ* (ОКГ), водень, метан, оксиди вуглецю (II) і (IV) і газоподібні вуглеводні різної природи. У ПКГ містяться також в незначних кількостях сірковуглець $CS_2$, сіркоокис вуглецю COS, тіофен $C_4H_4S$ і його гомологи, піридин $C_5H_5N$ і піридинові речовини.

*Зворотний коксовий газ* є висококалорійним паливом і знайшов використання в металургії, скловарінні, при коксуванні, а також використовується як сировина в хімічній промисловості (видобутку $H_2$, сажі). В табл. 3.6 приведений вміст основних компонентів в ПКГ.

Таблиця 3.6. Основні компоненти ПКГ

| Речовина | Вміст г/м$^3$ |
|---|---|
| Пари води (пірогенетичної і волога шихти) | 250 – 450 |
| Кам'яновугільна смола (пари) | 80 – 150 |
| Ароматичні вуглеводні | 30 – 40 |
| Аміак | 8 – 13 |
| Нафталін | до 10 |
| Сірководень | 6 – 40 |
| Ціаністий водень | 0,5 – 2,5 |

У цеху уловлювання і розділення з ПКГ видаляються основні компоненти не у вигляді індивідуальних хімічних сполук, а у вигляді їх сумішей: *кам'яновугільної смоли (КВС)* і *сирого бензолу (СБ).* Всі з'єднання аміаку і вільний аміак переробляються при цьому в *сульфат амонію:*




Вихід продуктів коксування залежить від міри вуглефікації, насипної щільності, виходу летких речовин і вологості вугільної шихти, конструкції печей, режиму коксування (температури) і інших чинників. Зокрема вихід КВС і СБ вище для вугілля з великим виходом летких речовин, тобто марок «Г» і «Ж» (рис. 3.7). Цим, окрім якості коксу, пояснюється використання при складанні вугільної шихти вугілля саме цих марок.

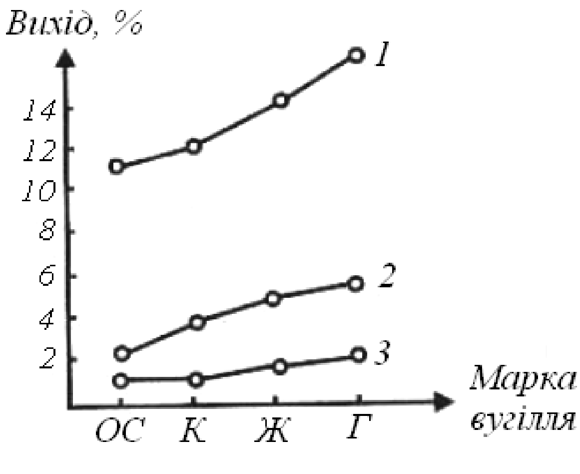



Рис. 3.7. Вихід продуктів коксування
(% до сухої шихти) для різного вугілля: *1* – ОЖГ, *2* – КВС, *3* – СБ

### *3.5.2. Основні процеси і принципова схема розділення ПКГ*

Леткі продукти коксування, складові ПКГ, мають різні фізичні та хімічні властивості, що використовуються для їх розділення. У технології уловлювання і розділення ПКГ використовуються:

– процеси теплообміну (охолоджування і конденсація пари)

– процеси розділення фаз (відстоювання і освітлення)

– процеси масопередачі (абсорбція і десорбція, хемосорбція, реагентами, що реагують з кислими і основними продуктами)

– процеси ректифікації і фракційної конденсації.

Більшість цих процесів в коксохімічному виробництві є безперервними, що підвищує продуктивність апаратури, покращує якість продуктів, що виділяються з ПКГ і дозволяє автоматизувати технологічні процеси.

ПКГ з коксових камер при температурі 650 – 670°С надходить в газозбірники коксової батареї, де усереднюється по складу і охолоджується уприскуванням холодної *надсмольної води* до 85 – 90°С. Після цього газ прямує в цех уловлювання і розділення, в якому після додаткового охолоджування до 25 – 35°С з нього виділяються КВС, СБ і з'єднання аміаку. Послідовність цих операцій представлена на схемах (рис. 3.8 а, б, в, г).

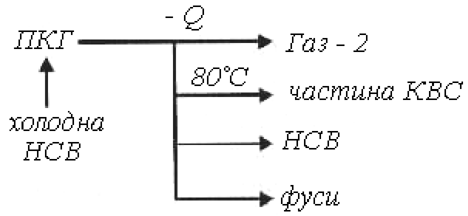



Рис. 3.8 а. Охолоджування (І стадія)

На цій стадії конденсується частина КВС і *надсмолъна вода* НСВ (звідси – її назва), що збирається над нею. Захоплена струмом газу кам'яновугільний пил в суміші з КВС осідає у вигляді фусів.

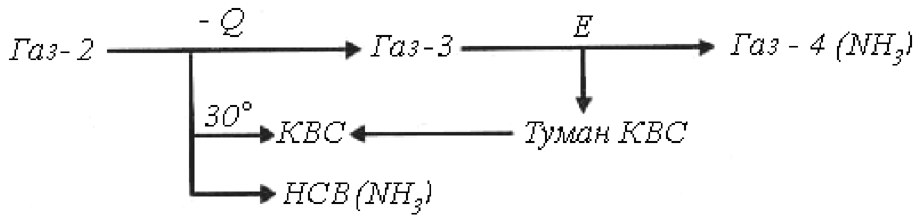



Рис. 3.8 б. Охолоджування (II стадія) і виділення КВС

На цій стадії в холодильниках, зрошуваних НСВ конденсується основна маса КВС, до якої додається КВС, що осідає з її туману в електрофільтрах, і НСВ, що містить до 30% аміаку у вигляді солей. До 70% аміаку залишається в газі.

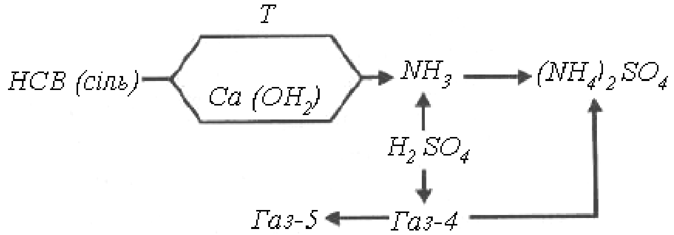



Рис. 3.8 в. Виділення аміаку

Аміак після охолоджування ПКГ міститься у вільному стані в газі - 4 і у вигляді розчинених солей амонію в НСВ, що утворилися при взаємодії аміаку з сірководнем, оксидом вуглецю (IV), хлористим воднем, ціаністим воднем та іншими кислими компонентами ПКГ. Ці солі по відношенню до нагрівання діляться на дві групи:

– *стійкі при високій температурі* – $NH_4CH$, $NH_4Cl$, $(NH_4)_2SO_4$;

–*розкладаються при нагріванні* – $(NH)_4S$, $(NH_4)_2CO_3$.

Якщо технологією не передбачено виробництво з ПКГ індивідуальних сульфіду амонію, ціаністого водню і роданистих солей, то всі з'єднання аміаку, що містяться в ПКГ, переводяться в стабільний сульфат амонію, що легко виділяється. Для цього нестійкі солі амонію, що містяться в НСВ розкладають нагріванням гострою парою, наприклад:

$$(NH_4)_2CO_3 = 2NH_3 + CO_2 + H_2O,$$

а стійкі – обробкою гідроксидом кальцію, наприклад:

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = 2NH_3 + CaCl_2 + 2H_2O$$

Вільний аміак, що виділився, з'єднується з газом - 4, що містить аміак, і надходить в сульфатне відділення цеху, де поглинається сірчаною кислотою з утворенням сульфату і бісульфату амонію:

$$2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4;$$
$$NH_3 + H_2SO_4 = NH_4HSO_4$$

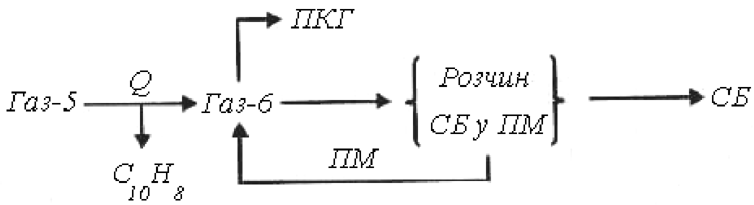



Рис. 3.8 г**.** Виділення сирого бензолу

СБ, що представляє суміш ароматичних вуглеводнів з температурою кипіння до 180°С, витягується з ПКГ абсорбцією висококиплячими розчинниками з температурою кипіння вищою, ніж температура кипіння СБ з подальшим відгоном останнього. Як подібні сорбенти (ПМ) використовуються солярове масло ($t_к$ = 300 – 350°С) або фракція КВС ($t_к$ = 230 – 300°С). Заздалегідь з газу охолоджуванням виділяють залишки нафталіну.

Таблиця 3.7. Вихід продуктів коксування

| Продукт | Вихід, мас. часток |
|---|---|
| Кокс | 0,77 – 0,73 |
| Кам'яновугільна смола | 0,03 – 0,04 |
| Сирий бензол | 0.01 – 0,012 |
| Сульфат амонію | 0,01 – 0,013 |
| Зворотний коксовий газ | 0,15 – 0,18 |

Кінцевими продуктами на стадії уловлювання і розділення ПКГ стають кам'яновугільна смола, сирий бензол, сульфат амонія і зворотний коксовий газ. Вихід цих проектів від маси коксованої шихти (з розрахунку на суху шихту) представлений в табл. 3.7.

### *3.5.3. Технологічна схема уловлювання і розділення ПКГ*

Технологічна схема уловлювання і розділення прямого коксового газу представлена на рис. 3.9.

Що відсисається газодувками з коксових камер, ПКГ охолоджується в газозбірнику *1,* зрошуваному холодною НСВ, і надходить в сепаратор *2,* в якому з газу конденсуються КВС, НСВ і виділяються тверді частки – фуси. Суміш цих продуктів, що утворилася, розділяється у відстійнику-освітлювачі *3.* Газ, після сепаратора, охолоджується до 25 – 30°С у трубчастому холодильнику *4,* зрошуваному НСВ, де з нього конденсуються залишки КВС і НСВ, які поступають, відповідно, у відстійник *3* і сепаратор *2.* НСВ з відстійника подається в аміачну колону *6,* в яку вводиться розчин гідроксиду кальцію і подається гостра пара для розкладання амонійних солей.

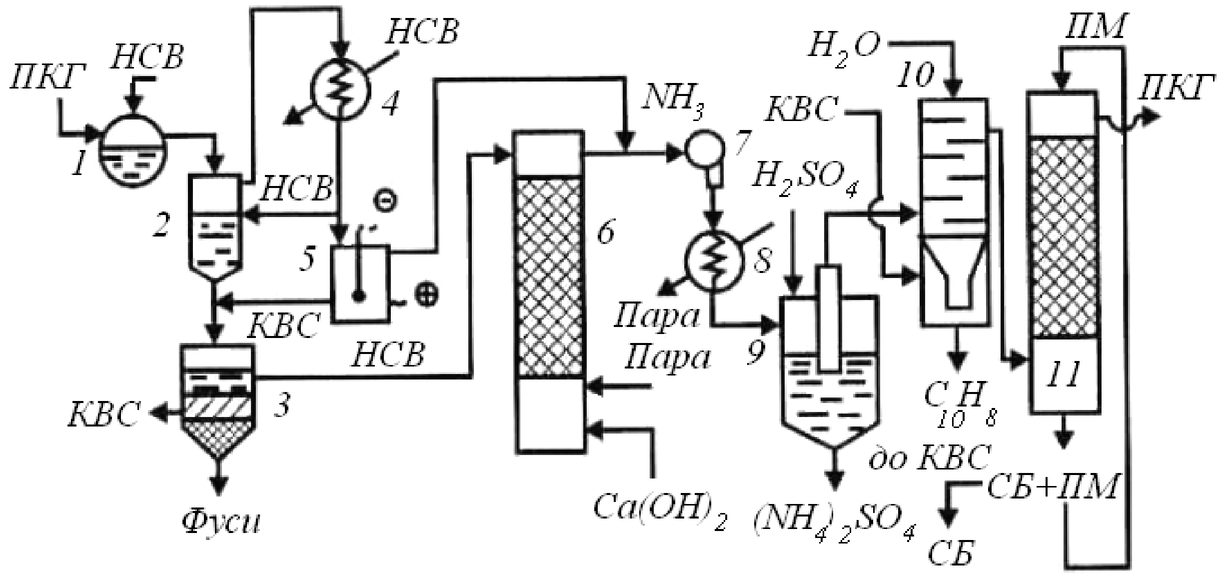



Рис. 3.9. Технологічна схема уловлювання і розділення ПКГ:
*1* – газозбірник, *2* – сепаратор, *3* – відстійник–освітлювач, *4* – трубчастий холодильник, *5* – електрофільтр, *6* – аміачна колона, *7* – турбогазодувка, *8* – підігрівач газу, *9* – сатуратор, *10* – водяний холодильник, *11* – абсорбер

Газ після холодильника *4* звільняється від туману КВС в електрофільтрі 5 і з'єднується із струмом газоподібного аміаку з аміачної колони. Загальний потік газу подається турбогазодувкою 7 через підігрівач *8* в сатуратор *9,* барботує через розчин сірчаної кислоти. Кристали сульфату амонію, що випали в сатураторі, відділяються, а газ, після охолоджування у

водяному холодильнику прямого змішення *10,* прямує в абсорбер з насадкою *11,* який зрошується циркулюючим поглинювальним маслом. У абсорбері з газу витягується СБ і розчин його в поглинювальному маслі (ПМ) прямує на ректифікацію. СБ відгоняється з розчину, а регенероване ПМ повертається на абсорбцію. У холодильнику *10* з газу виділяється твердий нафталін, який екстрагується з водної суспензії гарячіше КВС, що подається в нижню частину холодильника. З абсорбера *11* виходить зворотний коксовий газ (ЗКГ).

### 3.6. Гідрування твердого палива

*Гідруванням (гідрогенізацією)* твердого палива називається процес перетворення органічної частини палива в рідкі продукти, збагачені воднем і використовувані як рідке паливо.

Проблема гідрування твердого палива виникла у зв'язку із збільшеним використання нафти і необхідністю ефективно використовувати низькокалорійні та високозольні вугілля, що представляє складнощі при їх спалюванні. У промисловому масштабі гідрування твердого палива вперше було організоване в 30-х роках ХХ століття в Германії і отримало розвиток у зв'язку з необхідністю використовувати для виробництва моторних палив важких смолистих нафт з високим вмістом сірки. В даний час в різних країнах працюють установки деструктивної дегідрогенізації палив продуктивністю від 200 до 1600 т/сутки.

Гідрування твердого палива представляє деструктивний каталітичний процес, що протікає при температурі 400 – 560°С під тиском водню 20 – 70 МПа. У цих умовах відбувається розрив міжмолекулярних і міжатомних (валентних) зв'язків в органічній масі палива і протікають реакції:

– деструкції і деполімеризації високомолекулярних структур вугілля

$\{C\}_n + nH_2 \rightarrow C_nH_2$

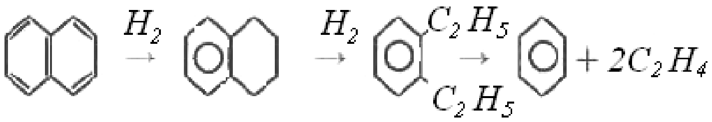
– гідрування алкенів, що утворилися

$C_nH_{2n} + H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2}$

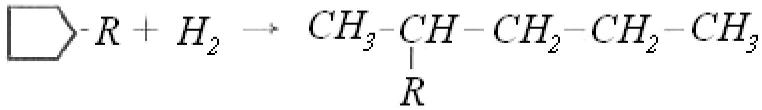
– деструкції вищих алканів з подальшим гідруванням алкенів і утворенням алканів меншої молекулярної маси

$C_nH_{2n+2} \rightarrow c_mH_{2m+2} + C_pH_{2p}$ и $C_pH_{2p}+H_2 \rightarrow C_pH_{2p+2}$

– гідрування ароматичних систем, з подальшим розривом циклу і деалкілуванням




– розкриття п'ятичленних циклів з утворенням ізоалканів




Оскільки процес гідрогенізації протікає в надлишку водню, то реакції полімеризації і поліконденсації первинних продуктів деструкції

пригнічуються і при досить високому відношенні водень/вуглець продукти ущільнення майже не утворюються. На рис. 3.10 представлена залежність виходу продуктів гідрогенізації залежно від питомої витрати водню.

Одночасно з гідруванням вуглецевих з'єднань протікають реакції гідрування з'єднань, що містять сірку, кисень і азот по реакціях, аналогічних реакціях гідроочистки нафтопродуктів.

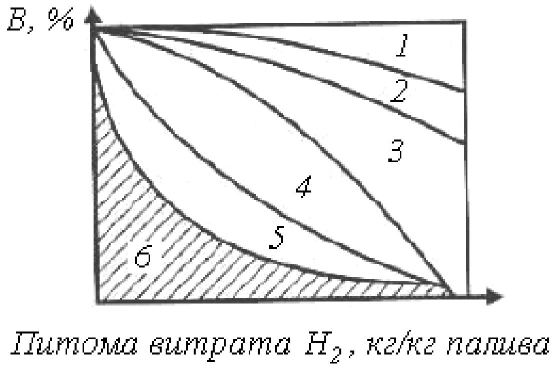



Рис. 3.10. Вихід продуктів гідрогенізації кам'яного вугілля залежно від витрати водню: *1* – газ, *2* – бензин, *3* – середнє масло, *4* – важке масло, *5* – асфальт, *6* – залишкове вугілля

Процес гідрогенізації є каталітичним. Як каталізатори використовують контактні маси на основі з'єднань молібдену, нікелю або заліза з різними активаторами, наприклад:

$$\underbrace{MoO_3 + NiS}_{\text{каталізатор}} + \underbrace{CaO + BaO}_{\text{активатор}} + \underbrace{Al_2O_3}_{\text{носій}}$$

Зміною параметрів процесу (температура, тиск, час контакту) і складу каталізатора процес гідрогенізації може бути направлений у бік отримання продуктів заданого складу. Вихід рідких і газоподібних продуктів гідрування твердого палива істотно залежить від вмісту в нім летких речовин, тобто від міри його вуглефікації (рис. 3.11).

З рисунка витікає, що вугілля з високою мірою вуглефікації (антрацит, худе вугілля) не може бути використане як сировина для гідрогенізації. З палив для цієї мети придатні буре вугілля або кам'яне вугілля з відношенням водень/вуглець не нижче 0,06 і вмістом золи не більше 0,13 мас. дол. Процес гідрогенізації твердих палив може проводитися в рідкій або паровій фазі. З багаточисельних технологічних схем рідиннофазної гідрогенізації найбільш економічною є циклічна схема.

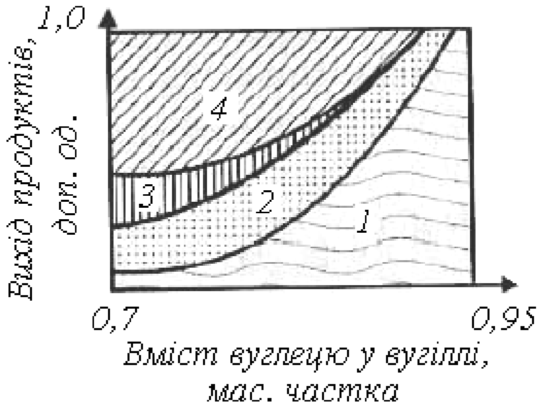



Рис. 3.11. Залежність виходу рідких і газоподібних продуктів від вуглефікації сировини: *1* – нерозчинний залишок, *2* – пік, *3* – пірогенетична вода; *4* – рідкі продукти і газ

Вона відрізняється від інших меншою витратою водню, нижчою температурою і тиском процесу і дозволяє повністю використовувати всі компоненти сировини, що переробляється. Принципова схема подібної установки гідрогенізації приведена на рис. 3.12.

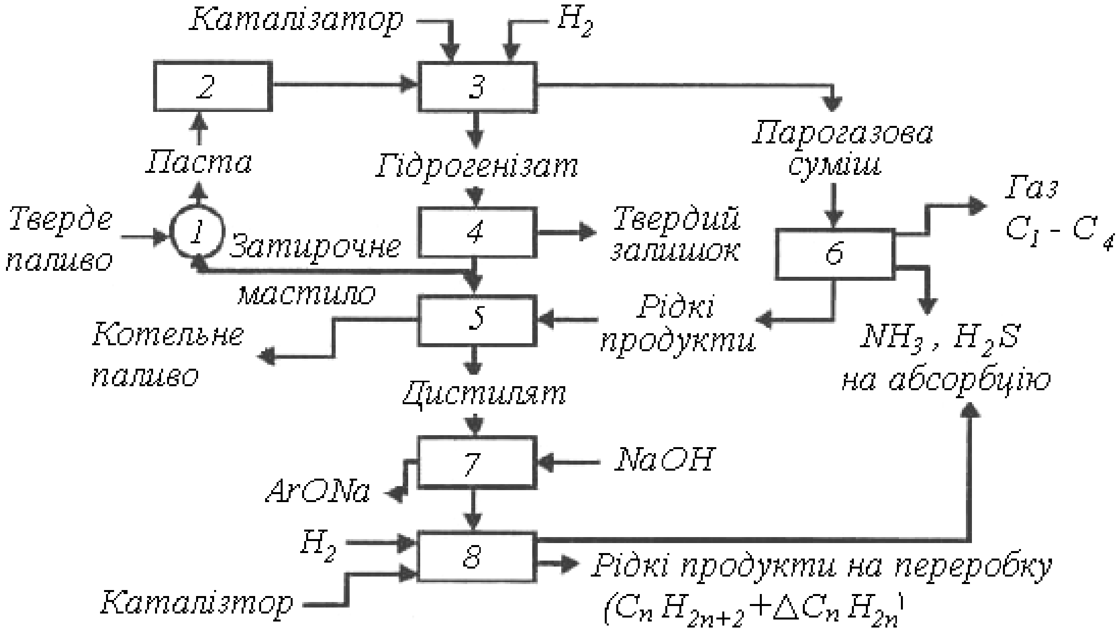



Рис. 3.12. Циклічна схема рідиннофазної гідрогенізації палива: *1* – апарат підготовки сировини, *2* – насос для пасти, *3* – реактор гідрування, *4* – центрифуга, *5, 6* – ректифікаційні установки, *7* – нейтралізатор, *8* – реактор гідроочистки

В результаті гідрогенізації всіх видів твердого палива утворюється рідкий продукт, що містить ізоалкани і нафтени, продукт використовуваний як сировина для каталітичного риформінгу і гідрокрекінгу, а також як котельне паливо і газ.

### 3.7. Вдосконалення процесів переробки твердого палива

Дефіцит вугілля для коксування, потреба в дешевій сировині для отримання нових хімічних продуктів і розвиток, у зв'язку з цим, методів комплексного використання сировини, нарешті, виключно крупні масштаби виробництв по переробці палива, викликали гостру необхідність у вдосконаленні коксохімічного та інших виробництв по переробці твердого палива. Тут можна виділити чотири основні напрями.

1. *Інтенсифікація процесу коксування* і скорочення часу його за рахунок:

– зниження вологості коксованої сировини;
– підвищення теплопровідності матеріалів печі;
– збільшення розмірів і корисного об'єму коксових камер;
– автоматизації управління процесом.

2. *Створення нових технологічних процесів* коксування і переробки продуктів, у тому числі:

– введення безперервних процесів коксування;
– використання брикетованих вугільних шихт з дрібного вугілля;
– організація формованого металургійного коксу;
– проектування енерготехнологічних схем використання кам'яного вугілля з використанням енергії МГД-генераторів (рис. 3.13).

3. *Підвищення комплексності переробки вугілля* і інших видів твердого палива для утилізації всіх їх компонентів і отримання продуктів багатоцільового призначення. Як приклад подібного виробництва приведена комплексна хімічна переробка торфу (рис. 3.14).

4. *Видобуток нових продуктів,* у тому числі:

– витягання германію з надсмольної води (рис. 3.15);
– виробництво чистих раданідів амонію і натрію, ціаністого водню;
– виробництво колоїдної сірки, пірену.

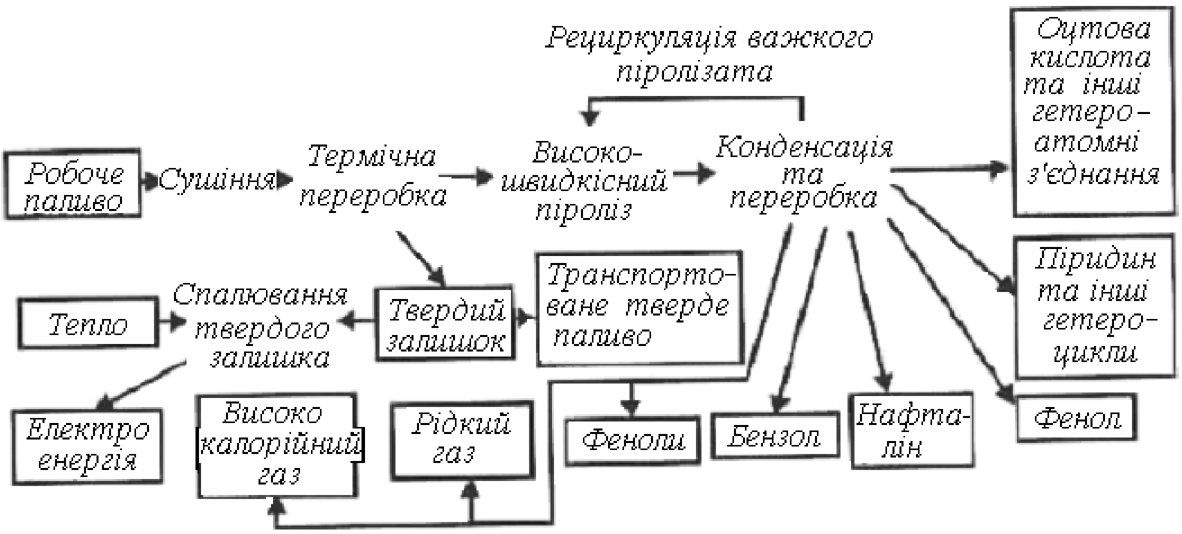



Рис. 3.13. Енерготехнологічна схема використання кам'яного вугілля

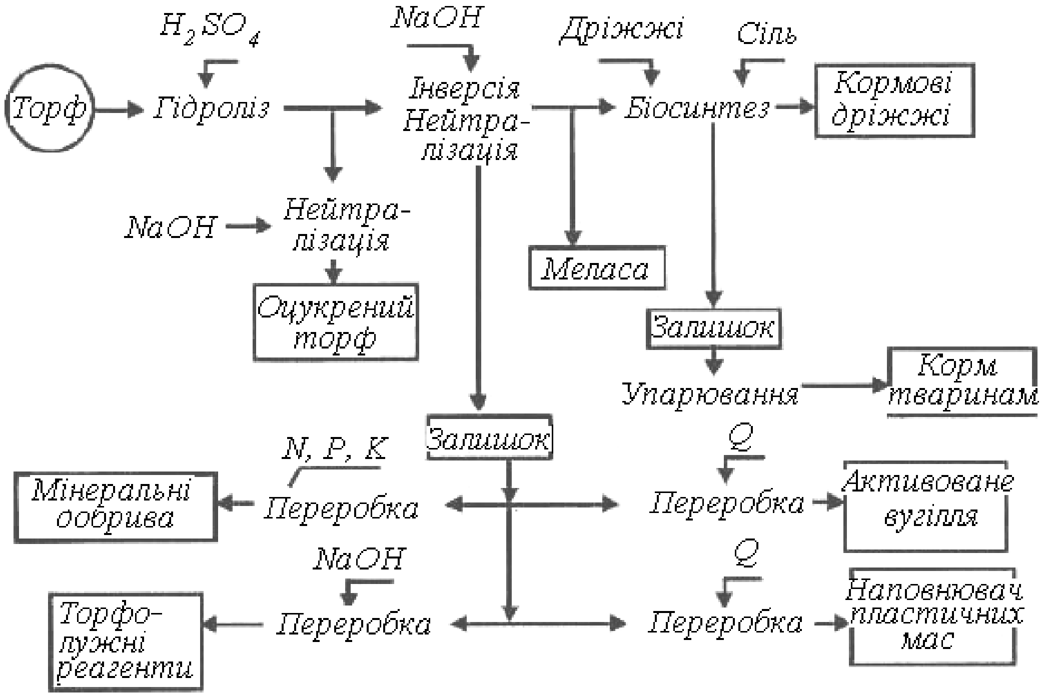



Рис. 3.14. Схема комплексної хімічної переробки торфу

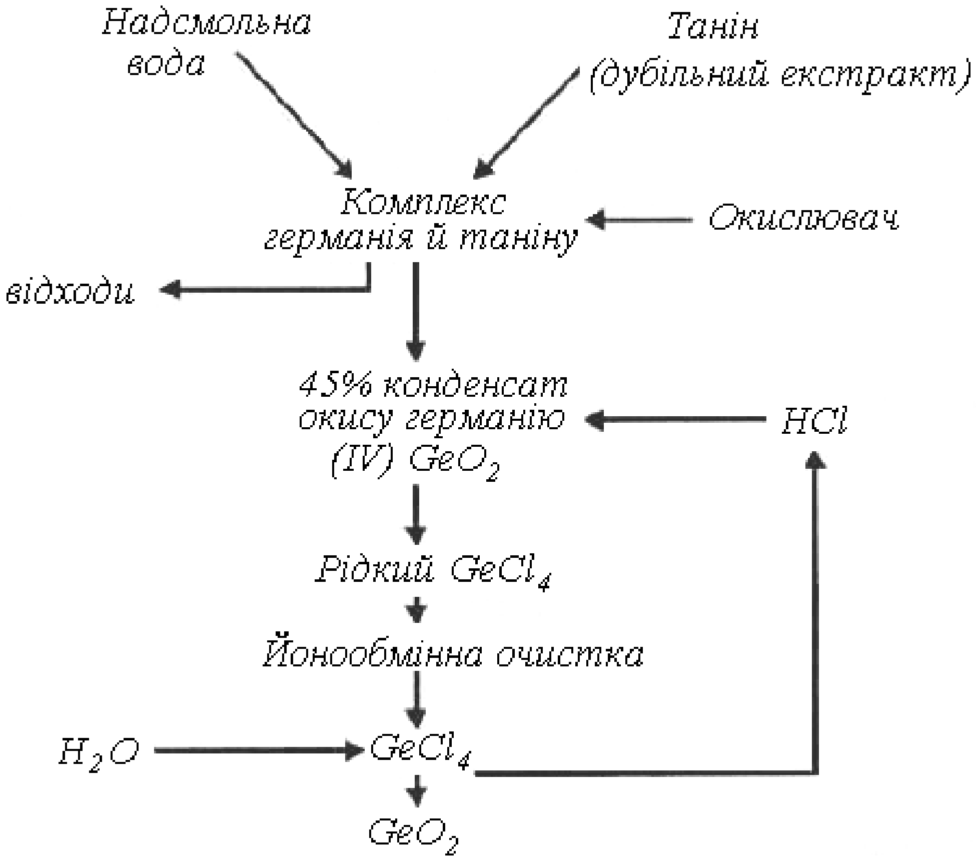



Рис. 3.15. Схема виділення оксиду германію з надсмольної води

# 4. ГАЗОПОДІБНЕ ПАЛИВО

## 4.1. Виробництво та переробка газоподібного палива

Газоподібним паливом називається паливо, що знаходиться в газоподібному стані при температурі і тиску його експлуатації. За походженням газоподібне паливо підрозділяється на *природне* і *синтетичне*. До природного газоподібного палива відносяться різні природні горючі гази, що являють собою природні суміші вуглеводнів різного складу і будови. До синтетичного газоподібного палива відносяться горючі гази, отримані при переробці твердого і рідкого палива

Склад газоподібного палива залежить від його природи, походження і способу здобуття. Природні гази складаються переважно з метану з незначним вмістом нижчих алканів, оксиду вуглецю і азоту. У попутних газах міститься значна кількість алканів від етану до пентана і вище при відносно низькому вмісті метану. Гази конденсатних родовищ по складу займають проміжне положення. У всіх вуглеводневих газах містяться в різних кількостях оксид вуглецю (4), сірководень, аргон і гелій. До складу газів нафтопереробки входять окрім алканів нижчі алкене і водень.

Газоподібне паливо використовується як джерело енергії і сировини для хімічної промисловості. В порівнянні з твердим газоподібне паливо має ряд переваг: утворення гомогенних систем з повітрям і, як наслідок, мінімальні втрати теплоти з продуктами горіння; зручність і дешевизна транспортування; легкість займання.

## 4.2. Класифікація та склад газоподібних палив

Класифікація видів газоподібного палива представлена на рис. 4.1. Енергетична цінність газоподібного палива залежить від його природи і складу, нижча теплота згорання його коливається від 3600 до 3800 кДж/м$^3$. При використанні газоподібного палива як хімічної сировини його заздалегідь розділяють на індивідуальні компоненти або придатні для подальшої переробки фракції. Для цього застосовують низькотемпературну конденсацію, при якій газ в результаті охолоджування перетворюється на двофазну систему, що потім механічно розділяється на рідину і газ; абсорбцію, при якій окремі компоненти газу видаляються з нього при охолоджуванні рідкими вуглеводнями з подальшою десорбцією отриманих розчинів; низькотемпературну ректифікацію, при якій заздалегідь охолоджений газ в суміші з конденсатом, що утворився при цьому, розділяється під тиском в ректифікаціїйній колоні.

Для хімічної переробки виділених з газу вуглеводнів використовуються майже всі основні реакції органічного і нафтохімічного синтезу. Основні шляхи переробки: піроліз, каталітичне дегідрування, окислення, гідрування, гідратація, конверсія, нітрація, алкілування.

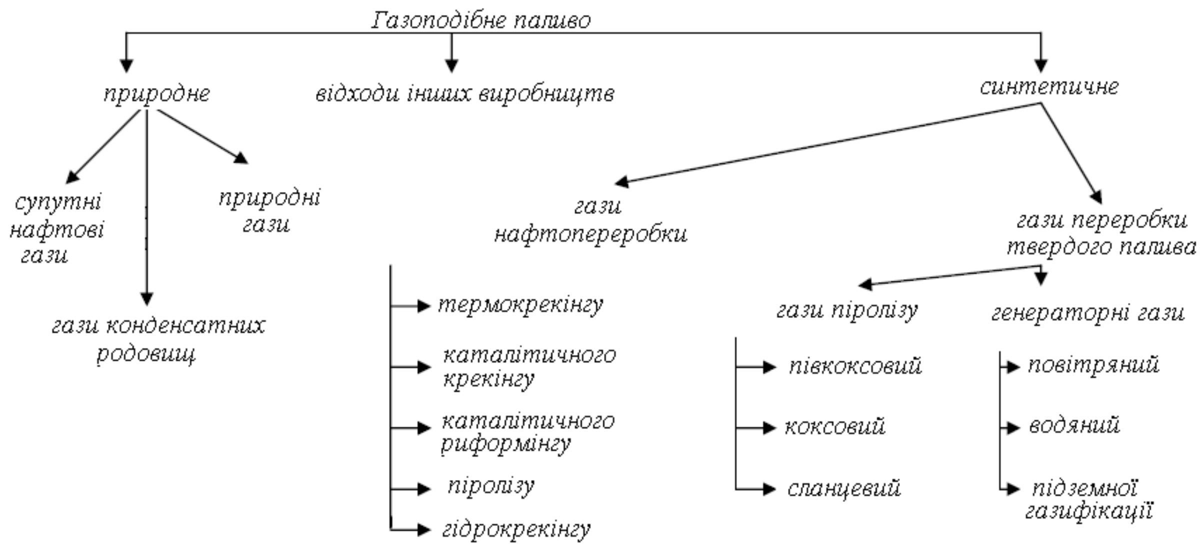



Рис. 4.1. Види газоподібного палива

### 4.3. Сировинні джерела природного газоподібного палива

Всі запаси газоподібного палива на планеті по мірі їх розвіданості діляться на три категорії:

– промислові (розвідані) запаси, на основі яких складаються проекти розробки родовищ і проекти газопроводів;

– запаси, що встановлені на основі сприятливих геолого–фізичних даних і є базою для організації розвідувальних робіт на конкретних земельних площах;

– прогнозовані запаси, що встановлюються на основі аналізу загальних геологічних критеріїв нафтогазоносної здатності.

Розвідані запаси природного газоподібного палива на Землі перевищують 60 трлн. м$^3$, а прогнозовані запаси оцінюються в 200 трлн. м$^3$. Найбільші газові родовища знаходяться в Алжірі, США, Ірані, Нідерландах.

Попутний нафтовий газ виділяється з нафти при її видобутку і стабілізації. Природний газ і газ газоконденсатних родовищ знаходяться в газових покладах під тиском 5 – 10 МПа, яке створюється натиском вод пластів і тиском гірських порід. Тому ці гази добувають через мережу свердловин способом фонтану, при якому газ піднімається на поверхню за рахунок тиску пласта. Оскільки при вільному виділенні газу енергія пласта витрачається нераціонально і можливе руйнування свердловини, витрату газу обмежують, встановлюючи на виході свердловини штуцер, за допомогою якого регулюють кількість відбираного зі свердловини газу.

Сучасний газовий промисел представляє складний технічний комплекс до складу якого входять експлуатаційні свердловини, газозбірні мережі з установками по збору газу, компресорні, холодильні і газорозподільні станції.

Збір газу на промислі організовується за кільцевою або променевою схемами. На рис. 4.2 представлена найбільш поширена кільцева схема збору газу.

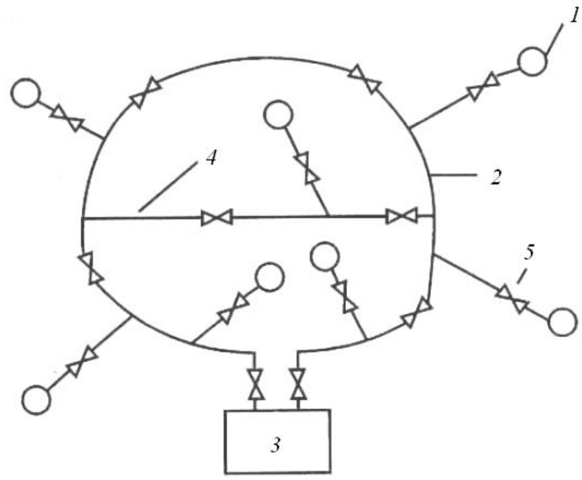


Рис. 4.2. Кільцева схема збору газу на промислі: *1* – газові свердловини, *2* – промисловий колектор, *3* – збірний пункт газу, *4* – перемичка на кільцевому колекторі, 5 – регулювальні штуцери

Число свердловин, що підключаються до пунктів збору газу, залежить від розміру родовища, конфігурації газового покладу, системи розташування свердловин і параметрів газу (склад, тиск, температура).

Найважливішою характеристикою роботи газового промислу є коефіцієнт отримання газу при експлуатації або *газовіддача родовища.* На відміну від коефіцієнта отримання твердих копалин (50 – 60%) і нафтовіддачі (30 – 40%) газовіддача значно вище і складає в середньому 85%, досягаючи в окремих випадках 92% і більше. Це пояснюється малою в'язкістю і високою пружністю газу в порівнянні з нафтою і низьким коефіцієнтом сорбції газу гірськими породами. При вказаній газовіддачі час експлуатації газового родовища складає 15 – 20 років.

Масштаби видобутку природного газоподібного палива безперервно зростають.

Здобутий газ перед транспортуванням очищають від механічних домішок і крапель рідини в сепараторах різного типа, після чого для запобігання корозії газопроводів піддають осушенню і очищенню від сірчистих з'єднань.

Для осушення газу використовують методи абсорбції або адсорбції. При осушенні абсорбції газ промивають в скруберах діетиленгліколем, при адсорбції – вологу видаляють при пропусканні газу через колони, наповнені силікагелем або синтетичним цеолітом.

Для видалення сірчистих з'єднань застосовують мокрі методи, засновані на поглинанні з'єднань сірки розчинами слабо лужних реагентів, зазвичай, карбонатів

$$K_2CO_3 + H_2S \rightarrow KHS + KHCO_3$$

або моноетаноламіну

$$2HOC_2H_4NH_2 + H_2S \rightarrow (HOC_2H_4NH_3)_2^+S^{-2}$$

з подальшою регенерацією абсорбенту нагріванням розчину солі.

Гази газоконденсатних родовищ окрім загального очищення

піддаються низькотемпературній сепарації. При цьому, за рахунок різкого зниження тиску, пари води і рідких вуглеводнів в газі конденсуються і відділяються від газу, після чого конденсат розділяється на воду і вуглеводневий шар.

Для транспортування газоподібного природного палива використовуються газопроводи діаметром до 1 м, по яких газ під тиском 7 МПа переміщається з швидкістю до 500 метрів в хвилину. Для компенсації падіння тиску по довжині газопроводу, через кожні 80 – 100 км. встановлено спеціальні компресійні станції, обладнані газоперекачуючими агрегатами.

## 4.4. Використання газоподібного палива

### *4.4.1. Підготовка газоподібного палива*

Газоподібне паливо використовується як джерело енергії і сировини для хімічної промисловості. Із загального використання газоподібного палива в країні 55% його переробляють в промисловості, 26% спалюється в ТЕЦ, 15% витрачається на побутові потреби і 4% споживається іншими галузями народного господарства. В даний час із застосуванням газоподібного палива виробляється до 90% сталі і чавуну, 65% цементу і 85% всіх мінеральних добрив.

В порівнянні з твердим газоподібне паливо має ряд переваг. До них відносяться:

– утворення гомогенних систем з повітрям і, як наслідок, малий надлишок повітря і мінімальні втрати теплоти з продуктами горіння;

– легкість займання;

– можливість попереднього нагріву і отримання високої температури полум'я;

– відсутність золи і шлаку при горінні і простота конструкції топки;

– відсутність диму і малий вміст оксиду сірки (IV) в продуктах горіння, що покращує екологічну обстановку в зоні ТЕЦ;

– зручність і дешевизна транспортування.

Енергетична цінність газоподібного палива залежить від його природи і складу. Так, нижча теплота згорання його коливається від 3600 – 3800 кДж/м$^3$ (генераторний повітряний газ і гази підземної газифікації вугілля) до 16500 – 46000 кДж/м$^3$ (зворотний коксовий газ і попутний нафтовий газ).

При використанні газоподібного палива як хімічної сировини його заздалегідь розділяють на індивідуальні компоненти або придатні для подальшої переробки фракції. Для цього використовують наступні методи.

1. *Низькотемпературна конденсація,* при якій газ в результаті охолоджування перетворюється на двофазну систему, що механічно потім розділяється на рідину і газ. Як агенти, що охолоджують, використовуються вода, рідкий аміак і зріджений етан і пропан. В деяких випадках конденсація поєднується із стискуванням газу, що сприяє зріджуванню важкокиплячих компонентів газу, що розділяється.

2. *Абсорбція,* при якій окремі компоненти газу видаляються з нього при охолоджуванні рідкими вуглеводнями з подальшою десорбцією отриманих

розчинів у відпарній колоні-десорбері. Для зменшення втрат абсорбенту у вигляді пари з газом застосовують двоступінчату абсорбцію: як основний абсорбент використовується бензин. А газ, який виходить після першого рівня абсорбції додатково промивається важко киплячим газойлем, який витягує з газу віднесений ним бензин.

3. *Низькотемпературна ректифікація,* при якій заздалегідь охолоджений газ в суміші з конденсатом, що утворився при цьому, розділяється під тиском в ректифікаційній колоні. Зазвичай ректифікація завершує процес розділення газоподібного палива і застосовується для отримання індивідуальних вуглеводнів високої чистоти. В цьому випадку на ректифікацію подається лише конденсат, виділений з газу конденсаційно-компресійним методом.

Для хімічної переробки виділених з газу вуглеводнів використовуються, практично, всі основні реакції органічного і нафтохімічного синтезу: піроліз, конверсія, окислення, гідрування і дегідрування, гідратація, алкілірування, реакції введення функціональних груп – сульфування, нітрація, хлорування, карбонілірування. Разом з процесами розділення вони дозволяють отримувати на основі газоподібного палива водень, оксид вуглецю (II), синтез-газ, азотоводневу суміш, ацетилен, алкадієни, ціаністий водень, кисневмісні з'єднання, хлор, нітропохідні і багато що іншого. У свою чергу ці напівпродукти є сировиною у виробництві багаточисельних цільових продуктів для різних галузей народного господарства: високоякісного палива, пластичних мас, еластомерів, хімічних волокон, розчинників, фармацевтичних препаратів, будматеріалів.

### 4.4.2. Вироби і матеріали на основі переробки газоподібного палива

*Хімічна промисловість:* формальдегід, пластмаси, волокна, синтетичні каучуки, фарбники, лаки, етанол, аміак, розчинники, пластифікатори, ПАР (поверхнево-активні речовини), сажа.

*Машинобудування і металургійна промисловість:* деталі і частини апаратури, змащувальні масла, форми для литва, різання металу, антикорозійні покриття, універсальні клеї.

*Гірська промисловість:* тканини для фільтрів, транспортерні стрічки, вибухові речовини, ПАР.

*Харчова промисловість:* харчові кислоти, речовини, що консервують, пакувальні матеріали.

*Деревообробна промисловість:* антисептики, клеї для фанери і деревностружкових плит, лаки і фарби.

*Медична промисловість:* хлороформ, формалін, нашатирний спирт, уротропін, запашні речовини.

*Будівельна промисловість:* органічне скло, покрівельні матеріали, антисептики, будівельні плити, лінолеум, труби, облицювальний матеріал, звуко- і теплоізоляційні матеріали.

*Паливно-енергетична промисловість:* антифризи, газоподібне паливо, сажа, високооктанове рідке паливо, ізоляційні матеріали, добавки до

моторного палива.

*Текстильна промисловість:* хімічні волокна, емульгатори, штучна шкіра, клеї, миючі засоби, фарбники.

*Сільське господарство:* пестициди, стимулятори росту, протравники для насіння, азотні добрива, плівки.

*Культура і побут:* кино- і фотоплівки, фотореактиви, предмети побуту, іграшки.

## 4.5. Переробка нафтових газів

До нафтових газів відносяться попутний нафтовий газ і гази нафтопереробки - крекінг-газ і газ риформінгу.

### *4.5.1. Переробка попутного нафтового газу*

Процес переробки попутного нафтового газу полягає в розділенні його на фракції і виділенні з них індивідуальних вуглеводнів відповідно до їх призначення. Для цього використовують метод низькотемпературної компресійної ректифікації.

Оскільки попутний газ відноситься до так званих «жирних» газів, тобто містить окрім алканів $C_1$ – $C_4$ значну кількість (до 50 г/м$^3$ і більш) пари пентануі вищих вуглеводнів, його перед ректифікацією піддають операції відбензинювання – видаляють з газу вищі алкани у вигляді конденсату. Цей конденсат (газовий бензин) використовується як добавка до бензинів, а також є сировиною для виділення з нього пентанової та ізопентанової фракцій.

Отримані розділенням попутного газу фракції використовуються:

– етанова – сировина для піролізу, хладоагент;

– пропанова – сировина для піролізу, хладоагент, побутовий зріджений газ індивідуального газопостачання;

– бутанова – сировина для виробництва синтетичного каучуку, і піролізу, компонент побутового зрідженого газу, добавка до автобензину;

– ізобутанова - сировина для виробництва каучуку ізопрена і бутілкаучука, реагент алкілірування;

– пентанова – сировина для піролізу і ізомеризації;

– ізопентанова – сировина для виробництва каучуку ізопрена, компонент високооктанового бензину.

Використання попутного нафтового газу має велике економічне значення. Проте, на більшості нафтопромислів його спалюють щоб уникнути отруєння атмосфери. У 1988 році лише в Західному Сибіру було спалено у факелах попутного газу на 16 млрд. крб. (у цінах того часу). Однією з причин цього є зайва централізація процесів стабілізації нафти і зосередження їх на небагатьох крупних газобензинових заводах. Набагато ефективнішою є установка невеликих газобензинових станцій на окремих свердловинах. Такий спосіб практикується на зарубіжних нафтопромислах.

### *4.5.2. Переробка крекінг-газу*

На відміну від попутного нафтового газу гази крекінгу містять значну

кількість (до 40% об.) алкенів від етилену до бутилену. Розділення крекінг-газу на фракції поєднується з процесом стабілізації крекінг-бензина, тобто процесом витягання з нього розчинених газоподібних вуглеводнів. Подібна переробка крекінг-газу і крекінг-бензина здійснюється на *установках газофракціонування (ГФУ)* конденсаційно-компресійного або абсорбційного типа. На рис. 4.3 представлена принципова схема цього процесу, а на рис. 4.4 приведена технологічна схема ГФУ.

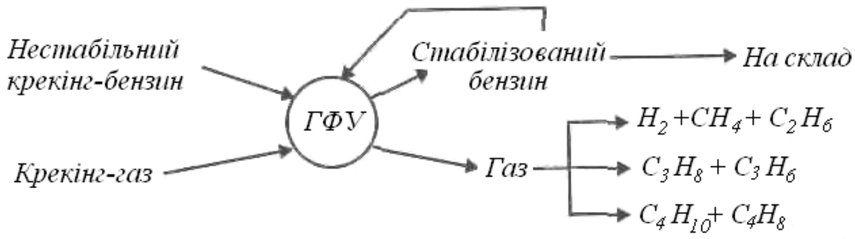



Рис. 4.3. Принципова схема роботи ГФУ

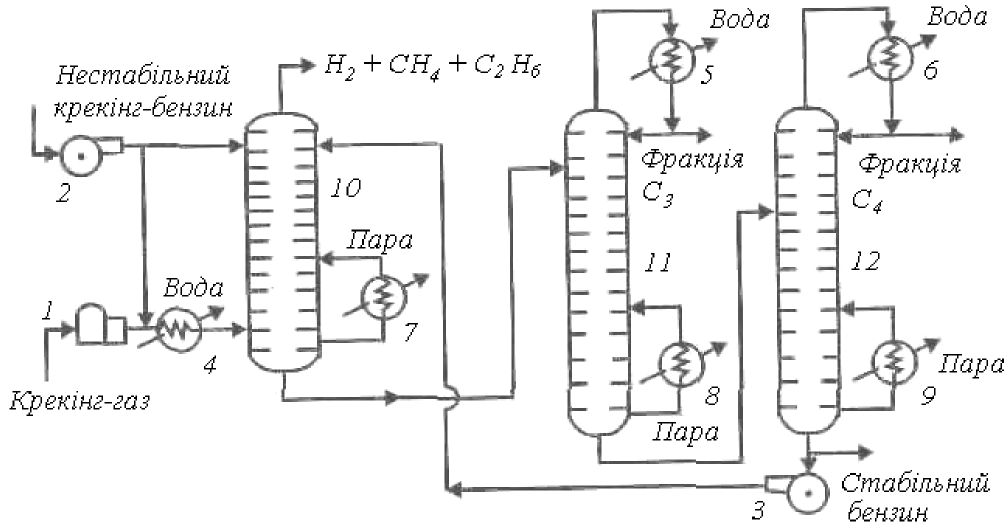



Рис. 4.4. Технологічна схема стабілізації крекінг-бензина на ГФУ абсорційно-ректифікаційного типа: *К І* – компресор, *2, 3* – насоси, *4,5, 6* – водяні холодильники, *7,8,9* – кип'ятильники, *10, 11, 12* – ректифікаційні колони

Стиснений в компресорі *1* крекінг-газ змішується під тиском 1,4 МПа з нестабільним бензином, що подається насосом *2,* охолоджується в холодильнику *4* і подається в абсорбер (абсорбер-десорбер), що фракціонує *10,* який зрошується стабільним бензином. У верхній частині абсорбера з газу бензином видаляються вуглеводні $C_3$ – $C_4$, а в нижній, яка обігріваються бензином, циркулюючим через кип'ятильник *7*, відбувається десорбція їх з розчину і регенерація абсорбенту. В результаті цього з верхньої частини абсорбера виходить «сухий» газ, що містить водень і вуглеводні $C_1$ – $C_2$, а з нижньої, разом з регенерованим абсорбентом, виводяться вуглеводні $C_3$ – $C_4$.

Насичений ними бензин проходе послідовно ректифікаційні колони *11*

та *12,* що працюють в аналогічному режимі. З верху колони *11* відбирається фракція газу $C_3$, а з верху колони *12* – фракція $C_4$. Для повноти відгону вуглеводнів з бензину частина їх конденсується в холодильниках 5 і *6* та прямує на зрошування колон. В окремих випадках схема ГФУ може бути доповнена спеціальною колоною для відбору ізопентанової фракції. Стабільний бензин виводиться з низу колони *12* і надходить в сховища. Продукти стабілізації бензину на ГФУ використовуються:

– пропан-пропіленова фракція – як сировина для виробництва фенолу, ацетону, бутанолів, синтетичних миючих речовин;

– бутиленово-бутанова фракція – як сировина в процесах алкілірування і полімеризації, у виробництві СК, присадок до масел, для виробництва метілетилкетону, метілбутанолу.

### *4.5.3. Алкілірування изобутана*

*Процес алкілірування* проводиться з метою отримання суміші рідких ізоалканів, що додаються до бензинів для підвищення їх октанового числа. У основі алкілірування лежить реакція приєднання алкенів до алканів.

Підбираючи відповідні вуглеводні можна отримати в одну стадію ізоалкани різної будови. На практиці методом алкілірування отримують всілякі суміші алканів - *алкілат.* У промисловості найбільш поширений процес алкілірування ізобутану н.бутиленами, а також алкілірування бутанбутиленової фракції з ГФУ, що містить як ізобутан, так і ізобутилен.

Реакція алкілірування протікає у присутності кислотних каталізаторів по ланцюговому електрофільному механізму через стадію утворення третинного карбкатіону.

Максимальний вихід алкілату і високе октанове число алкілованого бензину досягаються при концентрації сірчаної кислоти 0,9 – 0.94 мас. дол., температурі 5 – 10 С і надлишку ізобутану, що пригнічує реакцію полімеризації ізобутилену. На рис. 4.5 представлена технологічна схема алкілірування ізобутану бутіленом.

Рідкий ізобутан з ресиверу *1,* рідкий бутилен і свіжа оборотна сірчана кислота поступають в реактор *4.* За рахунок екзотермічності реакції алкілірування частина ізобутану випаровується, і його пари повертаються в ресивер *1*, звідки після стискування в компресорі *2* поступають в холодильник *3*, де конденсуються. Пройшовши потім дросель *11* ізобутан випаровується і охолоджений за рахунок дроселювання подається в ресивер. Суміш, що містить надлишок ізобутану, ізоктану, що утворився, і інші вуглеводні, з реактора *4* потрапляє в сепаратор *5* для відділення сірчаної кислоти, яка у вигляді оборотної кислоти змішується зі свіжою і повертається в реактор. Вуглеводневий шар з сепаратора нейтралізується водним розчином гідроксиду натрію і надходить в сепаратор *7*, де розділяється на два шари. Нейтралізована суміш вуглеводнів через теплообмінник *8,* що обігрівається алкілатом, подається на ректифікацію в колонну-дебутанізатор *9,* де з неї відгоняється надлишок ізобутану, повертаного через ресивер *1* в процес. Товарний алкілат відбирається з низу колони, охолоджується в

теплообміннику *8* і надходить на склад. Свіжий ізобутан вводиться у верхню частину колони *9*.

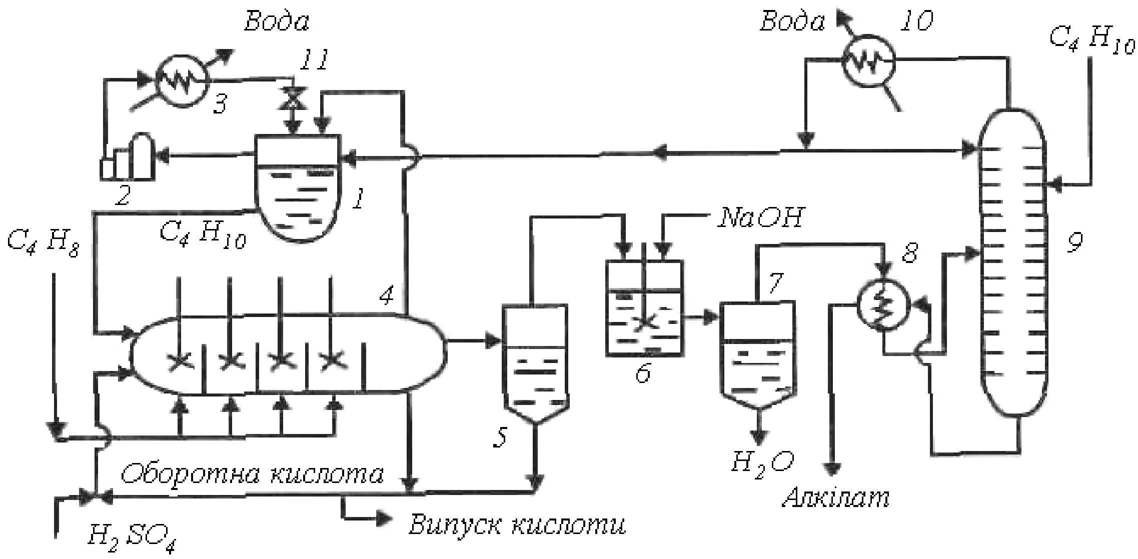



Рис. 4.5. Технологічна схема алкілірування ізобутану: *1* – ресивер, *2* – компресор, *3, 10* – холодильники, *4* – реактор алкілірування, *5, 7* – сепаратори, *6* – нейтралізатор, 8 – теплообмінник, 9 – ректифікаційна колона (дебутанізатор), *10* – дросельний вентиль

Основним апаратом в технологічній схемі алкілірування є реактор алкілірування *(алкілатор).* З різних їх типів найбільш ефективні каскадні реактори, що самоохолоджуються. Вони складаються з декількох секцій, кожна з яких забезпечена мішалкою. Суміш, яка піддається алкілируванню, подається в кожну секцію, а вуглеводні, що випаровуються, відбираються з реактора і після конденсації повертаються в нього. Тепловий режим в реакторі підтримується за рахунок випару частини реагуючих компонентів, що регулюється їх кількістю. Відпрацьована сірчана кислота виводиться з відстійних зон.

## 4.6. Конверсія вуглеводневих газів.

### *4.6.1. Конверсійні процеси в промисловості*

*Конверсією* називається технологічний процес переробки газоподібного палива з метою зміни його складу. Найбільш поширеними видами цього процесу є конверсія вуглеводневих газів і конверсія оксиду вуглецю (II), що проводиться для видалення його з продуктів конверсії вуглеводневої сировини. Сировиною для конверсії є: природний газ (метан), попутний нафтовий газ, гази нафтопереробки.

За своєю сутністю процес конверсії – це неповне окислення вуглеводнів, одним з продуктів якого є водень:

$$C_nH_{2n+2} + mA \rightarrow (n + 1)H_2 + C_nA_m$$

де: $A$ – окислювач $C_nA_m$ – продукт окислення.

Як окислювачі в конверсійних процесах використовуються: кисень,

повітря, водяна пара, оксид вуглецю (IV), оксиди металів. Відповідно до природи окислювача розрізняють три основні види конверсії:

– парова конверсія (окислювач – водяна пара)

– неповне окислення (окислювач – кисень або повітря)

– окислювальний піроліз.

Часто для отримання конвертованого газу певного складу і забезпечення автотермічності в одному процесі використовують різні окислювачі (*комбінована схема* конверсії).

Конверсію вуглеводневих газів проводять для отримання технологічних газів (синтез-газ, АВС), використовуваних у виробництві метанолу, аміаку, вищих спиртів, синтетичного бензину, водню і інших продуктів органічного і неорганічного синтезу; відновного газу для прямого отримання заліза, ацетилену. Виробництво ацетилену методом конверсії метану (окислювальний піроліз) розглянуте в частині 2. Процес конверсії газоподібного палива здійснюється в реакторах різного типа – *конвертерах,* а отриманий методом конверсії газ називають *конвертованим* газом.

### *4.6.2. Фізико-хімічні основи конверсійних процесів*

Конверсія вуглеводневих газів газоподібними окислювачами може проводитися у присутності каталізаторів або без них (високотемпературна конверсія), при атмосферному або підвищеному тиску. Найбільш поширені процеси каталітичної конверсії у присутності гетерогенних каталізаторів.

1. ***Конверсія з водяною парою.*** Реакція окислення метану і його гомологів водяною парою може бути представлена рівняннями:

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 + \Delta H \qquad \Delta H = 206 \text{ кДж}$$

$$C_nH_{2n+2} + nH_2O \rightarrow nCO + (2n+1)H_2$$

Стан рівноваги цієї системи залежить від температури, тиску і складу парогазової суміші. Рівноважна ступень перетворення зростає з підвищенням температури і збільшенням відношення $H_2O$:$CH_4$. Оскільки реакція протікає із збільшенням об'єму, то підвищення тиску впливає позитивно лише на швидкість реакції конверсії.

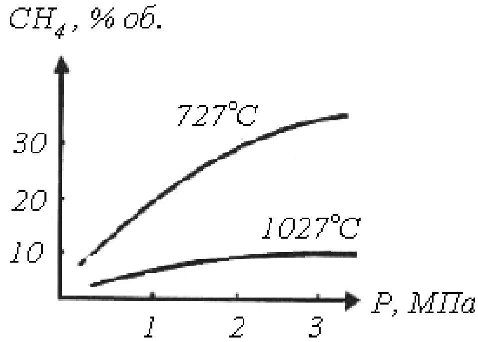



Рис. 4.6. Залежність вмісту $CH_4$ в газі від тиску і температури.

На рис. 4.6 представлена залежність вмісту залишкового $CH_4$ у конвертованому газі від тиску для різних температур при співвідношенні

$H_2O$:$CH_4$ у вихідній суміші 2:1. З рис. 4.3 витікає, що якщо при атмосферному тиску досить повна конверсія метану може бути досягнута вже при 700 – 750°С, то при тиску 3 МПа – лише при температурах вище 1000°С. Проте, для збільшення швидкості реакції і зменшення об'єму апаратури і газопроводів, парову конверсію метану проводять під тиском, використовуючи для цього природний тиск природного газу, що потрапляє на установку конверсії в межах 1 – 4 МПа. Швидкість парової конверсії при підвищеному тиску може бути розрахована по формулі:

$$U = \frac{dp_{CH_4}}{d\tau} = \frac{kp_{CH_4}}{p_{H_2}}$$

де: $k$ – константа швидкості конверсії с$^{-1}$, $\tau$ – час конверсії с, $p_{CH_4}$ и $p_{H_2}$ – парціальні тиски метану і водню.

Оскільки швидкість встановлення рівноваги в системі при вказаних вище температурах мала, а підвищення температури вище 1300°С приводить до крекінгу метану, конверсію ведуть у присутності нікелевого каталізатора на носієві $A1_2O_3$. Це забезпечує швидке досягнення високої рівноважної міри перетворення метану при температурі близько 700°С і високих об'ємних швидкостях парогазової суміші, що подається в реактор.

2. ***Конверсія з киснем.*** Процес неповного окислення метану киснем (і повітрям) описується реакціями окислення частини метану до оксиду вуглецю (IV):

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O - \Delta H \quad \Delta H = 891 \text{ кДж} \qquad (а)$$

і подальшої взаємодії метану з продуктами окислення:

$$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2 + \Delta H \quad \Delta H = 248 \text{ кДж} \qquad (б)$$

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 + \Delta H \quad \Delta H = 206 \text{ кДж} \qquad (в)$$

Оскільки всі ці реакції зворотні та протікають із збільшенням об'єму, а процес конверсії киснем, описуваний рівнянням сумарної реакції:

$$CH_4 + 0{,}5O \rightarrow CO + 2H_2 - \Delta H \quad \Delta H = 35 \text{ кДж} \qquad (г)$$

йде з виділенням тепла, киснева (і повітряна) конверсія підкоряється тим же закономірностям, що і парова конверсія. Її проводять при температурі близько 900°С, у надлишку окислювача, під тиском і на аналогічному по складу нікелевому каталізаторі.

3. *Конверсія оксиду вуглецю (II).* Конверсія оксиду вуглецю (II) проводиться лише з водяною парою і представляє зворотну екзотермічну реакцію:

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 - \Delta H \quad \Delta H = 41 \text{ кДж} \qquad (д)$$

На відміну від реакцій конверсії метану ця реакція протікає без зміни об'єму, тому підвищення тиску не впливає на стан системи, але прискорює реакцію. Рівноважна ступень перетворення оксиду вуглецю (II) зростає із збільшенням відношення $H_2O$:$CO$ і знижується при підвищенні температури. На практиці відношення $H_2O$:$CO$ підтримується близько 4:1.

Швидкість конверсії, що проводиться при підвищеному тиску,

виражається формулою:

$$U = \frac{dp_{CO}}{d\tau} = k\frac{p_{CO} - p_{CO}^{*}}{p_{H_2}}\sqrt{p_{H_2O}}$$

де: $k$ – константа швидкості реакції; $p_{CO}^{*}$ – рівноважний парціальний тиск оксиду вуглецю (II); $p_{CO}$, $p_{H_2}$ і $p_{H_2O}$ – парціальні тиски оксиду вуглецю (II), водню і пари води, відповідно.

Процес конверсії оксиду вуглецю (II) прискорюється введенням каталізаторів. У сучасних установках конверсії застосовуються залізохромовий і цинкхромомідний каталізатори. Залізохромовий промоутований оксидами калія і кальцію каталізатор складу $\{Fe_2O_3+Cr_2O_3+K_2O+CaO\}$ є високотемпературним каталізатором і забезпечує необхідну швидкість конверсії лише при 450 – 500°С; при цьому в конвертованому газі залишається до 4% оксиду вуглецю (II). Цей каталізатор використовується на першому рівні конверсії. Цинкхроммідний каталізатор складу $\{ZnO+Cr_2O_3+CuO\}$ працює при 200 – 300°С і дозволяє довести вміст оксиду вуглецю (II) в газі до 0,2%. Цей каталізатор використовується на другому рівні конверсії.

Конверсія оксиду вуглецю (П) проводиться не як самостійний процес, а для видалення його з конвертованого газу при отриманні водню і АВС. Одночасно при цьому в конвертованому газі підвищується вміст водню (реакція д).

### *4.6.3. Загальна схема конверсії вуглеводневих газів*

Технологічну схему конверсії вибирають виходячи з призначення і складу конвертованого газу. При цьому враховується як якісний склад газу (наявність азоту, оксиду вуглецю (II) і тому подібне, так і співвідношення компонентів (наприклад, азоту і водню для синтезу у АВС).

На рис. 4.7 представлені найбільш поширені види конверсії метану, склад конвертованого газу і призначення процесу.

$$\left.\begin{matrix}\textit{Неповне окислення}\\ +\\ \textit{парова конверсія}\end{matrix}\right\}\xrightarrow{O_2,H_2O}\left\{\begin{matrix}H_2\\ CO\end{matrix}\right\}\rightarrow \textit{синтез – газ, водень}$$

$$\left.\begin{matrix}\textit{Окислювальний}\\ \textit{піроліз}\end{matrix}\right\}\xrightarrow{O_2}\left\{\begin{matrix}C_2H_2\\ H_2\\ CO\end{matrix}\right\}\rightarrow \textit{ацетилен, водень, синтез – газ}$$

$$\left.\begin{matrix}\textit{Неповне окислення}\\ +\\ \textit{парова конверсія}\\ +\\ \textit{конверсія СО}\end{matrix}\right\}\xrightarrow{H_2O,\ \textit{повітря}}\left\{\begin{matrix}H_2\\ N_2\end{matrix}\right\}\rightarrow \textit{АВС}$$

Рис. 4.7. Основні види конверсійних процесів

При виборі технологічної схеми конверсії враховують також можливість організації автотермічного процесу в цілому і повноту використання вуглеводневої сировини.

В даний час в промисловості використовують лише процеси конверсії метану і оксиду вуглецю (II) при підвищеному тиску. До їх переваг відносяться:

– зменшення витрати енергії на стискування конвертованого газу, об'єм якого істотно більше об'єму вихідних газів;

– зменшення розмірів апаратури і комунікацій;

– повніше використання теплоти вологих газів за рахунок підвищення температури їх конденсації.

Технологічна схема конверсії вуглеводневих газів, незалежно від типа процесу, включає операції: компресії газу і окислювача, очищення газу від сірчистих з'єднань, власне конверсію і очищення конвертованого газу.

#### *4.6.4. Очищення газу для конверсії*

Природний газ, використовуваний як сировина для конверсії, містить механічні домішки і масла, що дезактивують поверхню каталізатора, і сірчисті з'єднання, що отруюють каталізатор. До таких з'єднань сірки відносяться: сірководень, сульфідоокис вуглецю, сірковуглець, тіофен, органічні сульфіди, меркаптани. Для видалення з'єднань сірки газ піддають двохстадійному очищенню.

На першій стадії сірчисті з'єднання гідрують на алюмо-нікель-молібденовому каталізаторі з утворенням сірководня:

$$CS_2 + 4H_2 = 2H_2S + CH_4$$

$$COS + H_2 = H_2S + CO$$

$$C_4H_4S + 4H_2 = H_2S + C_4H_{10}$$

На другій стадії сірководень, що утворився і містився в газі, поглинають адсорбентом на основі оксиду цинку:

$$H_2S + ZnO = ZnS + H_2O$$

При вищому вмісті сірчистих з'єднань для очищення природного газу застосовується адсорбційний метод з використанням синтетичних цеолітів складу $Na_2O$-$Al_2O_3$-$SiO_2$, які потім регенерують пропусканням азоту або очищеного природного газу при 300 – 400°С.

Очищений газ надходить на стадію конверсії для отримання водню, синтез-газу або АВС, на установках комбінованої дії (парокиснева або пароповітряна конверсія).

#### *4.6.5. Отримання синтез-газу парокисневою конверсією метану*

З різних технологічних схем виробництва синтез-газу або водню найбільш поширеною стала каталітична парокиснева конверсія з додаванням оксиду вуглецю (IV), який вводиться в процес для зсуву рівноваги реакції (д) і підвищення виходу оксиду вуглецю (II). Для цієї мети використовується оксид вуглецю (IV), що виділяється з розчину етаноламіну в регенераторі

абсорбенту.

Технологічна схема подібного процесу, включаючи стадію видалення оксиду вуглецю (IV) з конвертованого газу представлена на рис. 4.8. Склад конвертованого газу до і після видалення з нього оксиду вуглецю (IV) приведений в табл. 4.1.

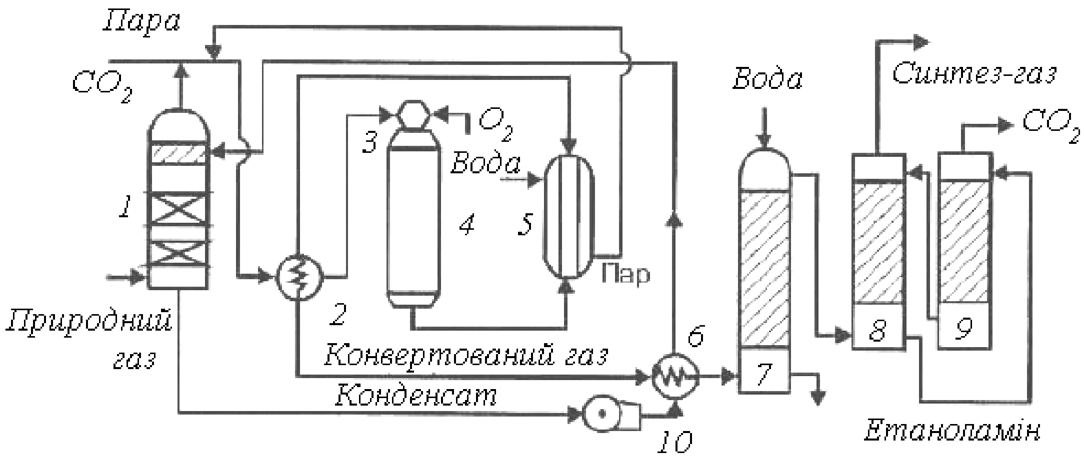



Рис. 4.8. Технологічна схема парокисевої конверсії:
*1* – сатуратор (паронасичувальна башта), *2, 6* – теплообмінники, *3* – змішувач, *4* – конвертор шахтного типу, *5* – котел-утилізатор, *7* – скрубер, *8* – абсорбер оксиду вуглецю (IV), *9* – регенератор, етаноламіну, *10* – циркуляційний насос

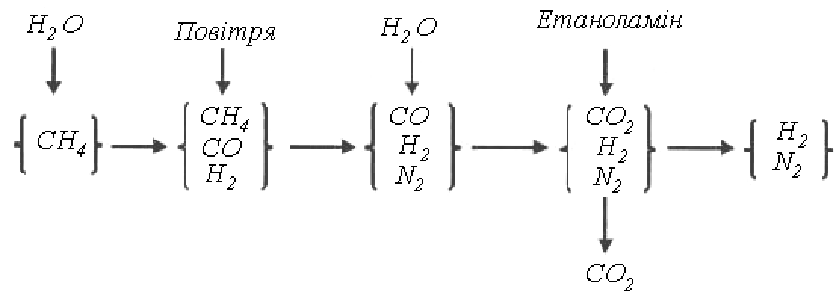
Природний газ під тиском 0,2 МПа подається в сатуратор ***1,*** де насичується парами води гарячого конденсату, що надходить з теплообмінника *6.* На виході з сатуратора парогазова суміш змішується додатково з водяною парою і оксидом вуглецю (IV) до співвідношення $CO_2$:$H_2O$:$CH_4$ = 2:9:10 і надходить в теплообмінник *2,* що обігрівається продуктами конверсії. Нагріта до 600°С парогазовая суміш подається в змішувач *3,* де змішується з киснем і потім прямує в конвертер метану *4.* Таким чином, в цій схемі конверсія парою і киснем здійснюється в одному реакторі (одноступінчата конверсія). Конвертований газ проходить котел-утилізатор і при температурі 650 – 680°С надходить в теплообмінник *2,* де охолоджується до 200°С, парогазовою сумішшю, яка надходить в теплообмінник з сатуратора *1.* Пара, що виробляється в котлі-утилізаторі, подається в сатуратор. Охолоджений конвертований газ прямує в теплообмінник *6,* в якому підігріває конденсат, циркулюючий за допомогою насоса *10* через теплообмінник і сатуратор. Остаточно газ охолоджується до 40°С у скрубері *7,* зрошуваному водою. Співвідношення компонентів в конвертованому газі не відповідає стехіометричному для синтез-газу, оскільки він містить значну кількість оксиду вуглецю (IV). Тому він прямує в абсорбер *9,* де з газу видаляють велику частину оксиду вуглецю (IV) розчином етаноламіну який потім регенерується в регенераторі *9.* Оксид вуглецю (IV), що виділяється при регенерації, прямує на змішування з природним газом в сатуратор *1.*

Таблиця 4.1. Склад газу парокисневої конверсії

| Компонент | Вміст в газі % об. | |
|---|---|---|
| | До виділення $CO_2$ | Після виділення |
| Оксид вуглецю (IV) | 9,7 | 2,2 |
| Оксид вуглецю (II) | 26,3 | 28,4 |
| Водень | 62,3 | 67,5 |
| Азот і аргон | 1,2 | 1,3 |
| Метан | 0,5 | 0,6 |

### *4.6.6. Отримання АВС пароповітряною конверсією метану*

На відміну від отримання синтез-газу в цій схемі додатково введена стадія видалення оксиду вуглецю (И) конверсією з водяною парою, а стадії парової і повітряної конверсії метану розділені, тобто схема є двоступінчатою. Послідовність процесів видобутку АВС за цією схемою може бути представлена в наступному вигляді:




Приведена технологічна схема цього процесу (рис. 4.9) включає також стадію очищення природного газу від з'єднань сірки.

Природний газ, стиснений в компресорі до тиску 4 МПа, проходить підігрівач *1,* що обігрівається димовими газами конвертора метану *6,* і надходить в систему очищення газу від сірчистих з'єднань. Ця система складається з реактора каталітичного гідрування *2* і адсорбера сірководня *3*. Очищений від з'єднань сірки природний газ надходить в сатуратор (паронасичувальну башту) *4,* в якій змішується з водяною парою у відношенні $H_2O$:газ = 4:1. Парогазова суміш, що утворилася, підігрівається до 380°С у теплообміннику *5* і подається в трубчастий конвертер парової конверсії метану (І рівень) *6*. Трубки конвертера обігріваються за рахунок спалювання в нім метану, забезпечуючи температуру 800°С. Після першого рівня конверсії газ, що містить до 10% об. залишкового метану і водяної пари відносно 0,8:1, прямує в шахтний конвертер повітряної конверсії метану (II рівень) *7*, в який вводиться підігріте повітря. При цьому в конвертері за рахунок екзотермічності реакції (г) підтримується автотермічний режим роботи. З реактора *7* конвертований газ при температурі 900 – 1000°С надходить в котел-утилізатор *8,* в якому отримується пара високих параметрів (10 МПа 480°С). Потім охолоджений до 380°С газ послідовно проходить конвертер оксиду вуглецю (II) І рівня *9*, котел-утилізатор *10, в* якому додатково охолоджується до 25°С, і конвертер оксиду вуглецю (II) II

рівня *11.* Газ, що виходить з конвертера, містить всього 0,5% об'єму оксиду вуглецю (II). Для видалення з газу оксиду вуглецю (IV), що утворився в результаті конверсії, газ проходить через зрошуваний водою скрубер *12,* в якому охолоджується до 30°С і прямує на етаноламінне очищення в скрубер *13* і регенератор *14.*

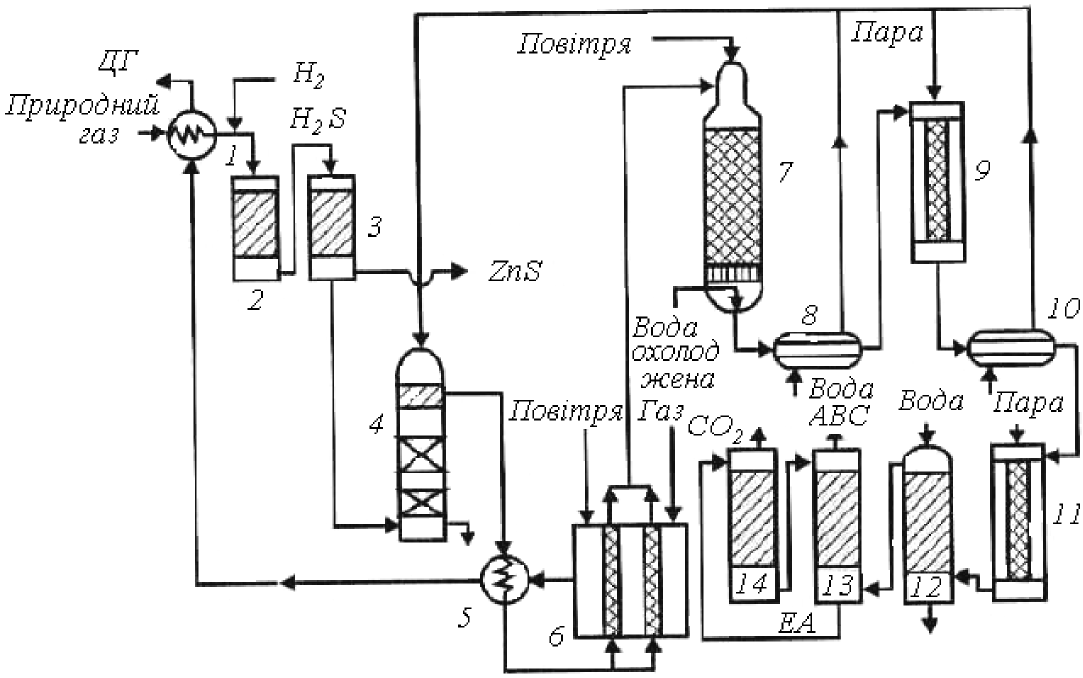



Рис. 4.9. Технологічна схема пароповітряної конверсії метану: *1* – підігрівач природного газу, *2* – реактор гідрування сірчистих з'єднань, *3* – адсорбер сірководня, *4* – сатуратор (паронасичувальна башта), *5* – теплообмінник, *6* – трубчастий реактор конверсії метану, *7* – шахтний реактор конверсії метану, *8, 10* – котли-утилізатори, *9* – конвертор оксиду вуглецю I рівня, *11* – конвертер оксиду вуглецю II рівня, *12* – охолоджувальний скрубер, *13* – абсорбер оксиду вуглецю (IV), *14* – регенератор розчину етанол-аміну

В процесі конверсії склад газу від стадії до стадії міняється. У таблиці 4.2 приведений склад конвертованого газу пароповітряної конверсії метану на різних стадіях процесу.

Основними апаратами в конверсійних процесах є реактори-конвертери трубчастого і шахтного типа. Трубчасті конвертери виконані у формі прямоточної трубчастої печі, що складається з камери радіації і камери конвекції, сполучених димарем. У камері радіації розміщені труби заповнені каталізатором, загальним об'ємом біля 20 м$^3$, і інжекторні пальники факельного типа. У конвекційну камеру вбудовані підігрівачі газу і пароперегрівач.

Таблиця 4.2. Склад конвертованого газу

| Компонент | Вміст в газі % об. | | |
|---|---|---|---|
| | Після конвертора метану II рівня | Після конвертора CO II рівні | Після очищення етаноламіном |
| Водень | 57,6 | 61,7 | 74 – 75 |
| Оксид вуглецю (II) | 11,2 | 0,5 | 0,7 |
| Оксид вуглецю (IV) | 8,4 | 17,4 | 0,1 |
| Азот і аргон | 22,5 | 20,1 | 24 – 25 |
| Метан | 0,3 | 0,3 | 0,7 |

Конвертер шахтного типа – це циліндровий вертикально розташований апарат, діаметром близько 4 м і заввишки 18 м. У верхній частині конвертера знаходиться камера змішування, а в нижній конусній розміщені кулі з глинозему, на яких розташований шар каталізатора. Усередині конвертер футерований жароміцним бетоном.

Конвертери оксиду вуглецю (II) виконані у вигляді реактора радіального типа. Каталізатор в них розміщений в перфорованих корзинах, розташованими співвісно між центральною трубою і зовнішньою обичайкою. Між обичайкою і корпусом реактора знаходиться кільцевий канал, по якому вводять сировину і відводять продукти конверсії.

### 4.6.7. *Очищення конвертованого газу*

Конвертований газ, отриманий пароповітряною конверсією метану, містить до 20% об'єму оксиду вуглецю (IV). Для перетворення подібного газу в АВС оксид вуглецю з нього потрібно видалити. Крім того, оксиди вуглецю є каталітичними отрутами в синтезі аміаку.

Газ пароповітряної конверсії метану для виробництва синтез-газу також містить зайву кількість оксиду вуглецю (IV), який має бути видалений з нього. Тому завершальною стадією процесу конверсії природного газу в обох випадках є очищення конвертованого газу від оксиду вуглецю (IV). Найбільш поширений метод видалення оксиду вуглецю (IV) з конвертованого газу – етаноламінне очищення. У її основі лежить хемосорбція оксиду вуглецю 20%-ним розчином моноетаноламіну (МЕА). При цьому утворюються карбонат і бікарбонат МЕА нестійки і при нагріванні вище 100°С дисоціюють з виділенням оксиду вуглецю (IV) і регенерують розчин МЕА:

$$2CH_2OH - CH_2NH_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow (CH_2OH - CH_2NH_3)_2^+ CO_3^{-2}$$

$$CH_2OH - CH_2NH_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow (CH_2OH - CH_2NH_3)^+ HCO_3^-$$

Розчини МЕА володіють високою поглинаючою здатністю навіть при малих парціальних тисках оксиду вуглецю (IV), що дозволяє вести абсорбцію при атмосферному тиску. У реальних умовах процес поглинання проводять під тиском 1 – 3 МПа, а процес регенерації МЕА при 120 – 130°С і тиску 0,25

– 0,3 МПа. У цих умовах очищений конвертований газ містить 0,1 – 0,01% об. оксиду вуглецю (IV).

Витрата тепла на регенерацію розчину МЕА розраховується як:

$$Q_p = Q_Н + Q_Д + Q_П + Q_Т$$

де: $Q_p$, $Q_Н$, $Q_Д$, $Q_П$ и $Q_Т$ – теплоти регенерації розчину, нагріву розчину до температури регенерації, десорбції оксиду вуглецю (IV), випари води при відгоні оксиду вуглецю і тепловтрати в довкілля, відповідно.

На рис. 4.10 приведена технологічна схема етаноламінного очищення конвертованого газу.

Конвертований газ при температурі 25°С подається під тиском 2,8 МПа в абсорбер *1,* зрошуваний на двох рівнях розчином МЕА. У нижній секції абсорбера газ очищається до вмісту оксиду вуглецю (IV) 5 – 7%, у верхній – більш повно. Розчин, що карбонізує, виходить з абсорбера, розгалужується на три потоки, які прямують в регенератор 7. Один потік надходить у верхню частину апарату, інший через теплообмінник *4* – в середню частину, третій потік, що додатково нагрівається в теплообмінниках *6* і *5,* – декілька нижче за другий потік. Остаточна десорбція оксиду вуглецю (IV) з розчину відбувається в кип'ятильнику *8,* що обігрівається конвертованим газом. Регенерований розчин МЕА з регенератора *7* повертається на абсорбцію в абсорбер *1* двома потоками. Перший потік груборегенерований проходить через теплообмінники *5* і *4* і повітряний холодильник *3* і потрапляє на зрошування нижньої секції апарату. Другий потік глибокогенерирований, через теплообмінник *6* і повітряний холодильник *2,* потрапляє на зрошування верхньої секції апарату. Парогазова суміш з регенератора *7* охолоджується в повітряному холодильнику *9,* де конденсується водяна пара, і потрапляє на розділення в сепаратор *10.* З сепаратора оксид вуглецю (IV) прямує споживачам, а конденсат повертається в регенератор.

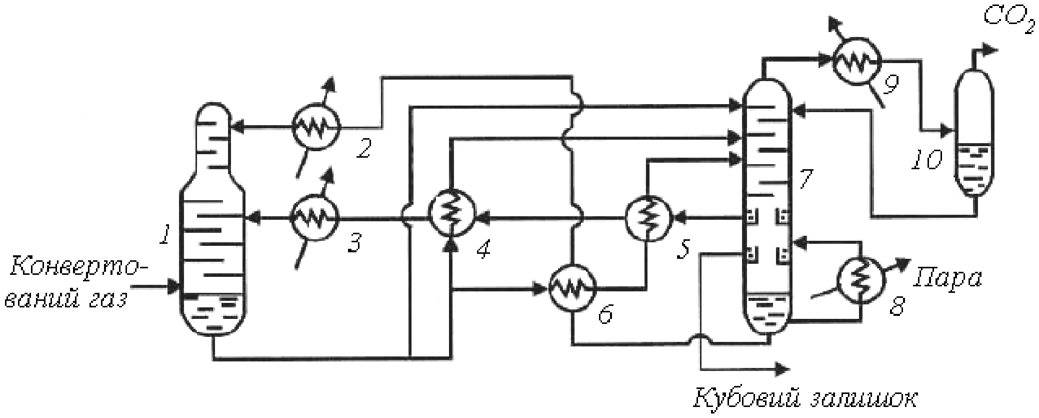



Рис. 4.10. Технологічна схема моноетаноламінного очищення
*1* – абсорбер, *2,3,9* – повітряні холодильники, *4,5, 6* – теплообмінники, 7 – регенератор, 8 – кип'ятильник, *10* – сепаратор конденсату і газу

### 4.7. Технологічне обладнання виробництва кисню та азоту розділенням повітря

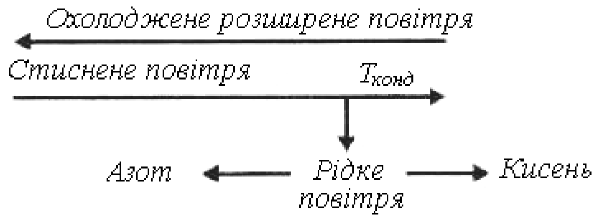
Чистий кисень або збагачене киснем повітря використовуються в процесах конверсії вуглеводневих газів, в металургії, для окислення в органічному синтезі, як окислювач в ракетній техніці, в медицині. Рідкий азот застосовується для тонкого очищення водню від оксиду вуглецю (ІІ) і метану, отримання АВС стехіометричного складу, як хладагенту.

Джерелом отримання кисню і азоту, а також більшості інертних газів (окрім гелію) є атмосферне повітря, запаси якого практично невичерпні і складають $5{,}1 \cdot 10^{12}$ т. Склад повітря, за винятком оксиду вуглецю (IV) і водяної пари, постійний. Повітря містить (за об'ємом): азоту 79,09%, кисню 20,95%, аргону 0,93%, а також незначні кількості неону, криптону, ксенону, гелію ($1{,}6 \cdot 10^{-3}$ – $8 \cdot 10^{-6}$ %) і водню ($5 \cdot 10^{-5}$ %). Вміст оксиду вуглецю (IV) змінюється залежно від близькості до населених пунктів і промислових підприємств і складає, в середньому, 0,03%. Вміст водяної пари в повітрі залежить від пори року, погодних умов, близькості до водоймищ і коливається від 0,1 до 2,8%.

У промисловості розділення повітря з метою отримання кисню, азоту і аргону здійснюється шляхом зріджування його з подальшою низькотемпературною ректифікацією. Вивчається також можливість розділення повітря методом абсорбції на цеолітах і дифузійному методі, заснованому на різній швидкості дифузії газів через напівпроникні мембрани.

#### *4.7.1. Теоретичні основи процесу*

У основі методу отримання кисню і азоту лежить процес глибокого охолоджування і конденсації заздалегідь стисненого повітря при теплообміні його з охолодженим, за рахунок розширення (дроселювання), повітрям з подальшою ректифікацією рідкого повітря:




Таким чином, в процесі розділення повітря на кисень і азот можна виділити дві стадії: стадію глибокого охолоджування і стадію ректифікації, кожна з яких підкоряється своїм закономірностям.

1. *Глибоке охолоджування повітря.* Для отримання глибокого холоду може бути використане ізоентальпійне (ефект Джоуля – Томсона) або ізоентропійне (із здійсненням зовнішньої роботи) розширення газу.

Якщо при постійній температурі *T* стискувати реальний газ від початкового тиску $P_н$ до тиску $P_к$, а потім понизити його тиск до первинного $P_н$ шляхом розширення (дроселювання) через пристрій, що створює опір (вентиль, діафрагма), без здійснення зовнішньої роботи і теплообміну з

довкіллям, то кінцева температура газу *T* знизиться унаслідок витрати внутрішньої енергії його на подолання сил міжмолекулярної взаємодії. Вочевидь, що розширення ідеального газу в цих умовах відбуватиметься без зміни внутрішньої енергії і його температура при розширенні залишиться постійною.

Тому, чим більше відхилення реального газу від ідеального стану, тобто чим більше різниця $\Delta P = P_к - P_н$, тим значніше пониження його температури при розширенні $\Delta T = T_1 - T_2$ (так званий *дросель-ефект газу).* У таблиці. 4.3 приведені значення дросель-ефекту повітря при його розширенні до атмосферного тиску ($P_н$) при різних тисках стискування $P_к$ для двох початкових температур повітря ($T_1$).

Таблиця 4.3. Значення дросель-ефекту повітря (градусів)

| $T_1$°C | Початковий тиск, МПа | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 5 | 10 | 15 | 20 |
| +30<br>–50 | 10,3<br>21,9 | 20,0<br>43,8 | 27,3<br>61,2 | 34,0<br>72,7 |

З даних таблиці 4.3 витікає, що використовувати для зріджування повітря лише дроселювання недоцільне, оскільки пониження температури при цьому невелике. Розрахунки, наприклад, показують, що для конденсації повітря має бути стиснуте до $P_к$ = 45 МПа, що технічно нездійсненно. Тому на практиці принцип дроселювання завжди поєднується з теплообміном – охолоджуванням стисненого повітря. Проте навіть в цьому випадку пониження температури $\Delta T$ складає всього 0,1 – 0,3 градуса на атмосферу (0,1 МПа) і холодильний ефект процесу невеликий.

Значно ефективнішим є розширення заздалегідь стислого в ізотермічних умовах повітря із здійсненням зовнішньої роботи. В цьому випадку розширення протікає в адіабатичних умовах, без теплообміну з довкіллям в поршневій або турбінній машині *(поршневому або турбодетандері).* При такому процесі різниця $\Delta T$ і холодильний ефект, що створюється детандером, в кілька разів вище, чим при дроселюванні. Використання детандера не виключає того, що частина стислого повітря дроселюється. Тоді сумарне пониження температури визначається як:

$$\Delta T = \Delta T_{дет} + \Delta T_{дрос}$$

де: $\Delta T_{дет}$ – пониження температури за рахунок розширення повітря в детандері, $\Delta T_{дрос}$ – дросель-ефект.

2. *Ректифікація рідкого повітря.* Розділення повітря супроводжується зменшенням ентропії і тому вимагає витрати зовнішньої роботи. Для рівноважного оборотного процесу вона рівна:

$$-A = \Delta H - T_0\,\Delta S$$

де: $A$ – зовнішня робота на розділення компонентів повітря; $\Delta H$ – зміна ентальпії системи, $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$; $\Delta S$ – зменшення ентропії системи, $\Delta S$ =

*Q/T*.

Зовнішня робота в подібному процесі при отриманні кисню чистотою 99% складає 0,074 кВт·ч/нм$^3$ газу. У реальному безповоротному процесі розділення повітря унаслідок втрат холоду в довкілля і гідравлічного опору апаратури витрата енергії на розділення повітря значно вище і складає не менше 0,5 кВт·ч/нм$^3$ газу.

При цьому витрата енергії тим вище, чим більше чистота азоту, що виділяються, і кисню. Істотне значення для витрати енергії на розділення повітря мають втрати холоду в процесі. Із зменшенням втрат витрата енергії знижується. Це може бути досягнуто інтенсифікацією охолоджування за рахунок використання ефективніших теплообмінників і регенераторів і зниженням втрат холоду в довкілля шляхом збільшення потужності установок. На рис. 4.11 представлена залежність витрати енергії *А* від потужності установки *П* при виробництві кисню чистотою 99,5% і 95%.

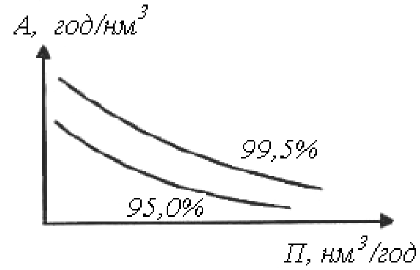



Рис. 4.11. Залежність питомої витрати енергії від потужності установки і чистоти отримуваного газу (кисню)

### *4.7.2. Технологічний процес розділення повітря*

Виробництво азоту і кисню з повітря складається з трьох стадій: очищення і осушення повітря, зріджування повітря і ректифікація рідкого повітря.

1. *Очищення і осушення повітря.*

Повітря, особливо в промислових районах, містить пил, вологу, оксид вуглецю (IV) і ацетилен. Ці забруднення можуть викликати підвищений знос турбокомпресорів, забивання апаратури, що погіршує теплопередачу і збільшує гідравлічний опір, і навіть приводить до вибухів в разі утворення твердого ацетилену.

Для очищення повітря від пилу перед компресором встановлюють масляні фільтри, що самоочищаються. Оксид вуглецю (IV) видаляють з повітря абсорбцією розчином їдкого натру, а ацетилен-адсорбцією силикагелем.

Осушення повітря здійснюється виморожуванням при охолоджуванні повітря після стискування або адсорбцією на синтетичних цеолітах. При адсорбційному осушенні одночасно з вологою з повітря поглинаються оксид вуглецю (IV) і ацетилен. Цим методом досягається досить тонке очищення повітря. Адсорбція проводиться при температурі не вище 10°С.

2. *Зріджування повітря глибоким охолоджуванням.*

Очищене повітря подається на установку зріджування. Конструктивно

ці установки різні та класифікуються:

а) по потужності – від 7 до $24 \cdot 10^3$ нм$^3$ кисню в годину;

б) за призначенням і агрегатному стану газів – для отримання газоподібного азоту і кисню, що виробляються, для отримання рідкого кисню, для отримання інертних газів, тощо;

в) по чистоті газів, що виробляються, – 95%-ний технологічний кисень, 99,5%-ний технічний кисень, 99,998%-ний кисень для спеціальних цілей і т.д.;

г) по методу розширення стислого повітря – з дросель-ефектом і із здійсненням зовнішньої роботи в поршневих і турбодетандерах.

Поршневі детандери працюють при тиску стискування $P_к$ = 20 МПа і застосовуються в установках відносно невеликої потужності, оскільки вимагають великої витрати енергії. В порівнянні з поршневими турбодетандери (запропоновані в 1938 році П.Л.Капіцей) набагато економічніші, оскільки працюють в інтервалі низьких тисків ($P_к = 1{,}3 \cdot 10^5$ Па, $P_к = 6 \cdot 10^5$ Па) і мають високий коефіцієнт корисної дії, що досягає 85%. Турбодетандери застосовуються в установках великої потужності.

Для стискування повітря в установках малої і середньої потужності використовуються поршневі компресори продуктивністю 25 – $40 \cdot 10^3$ нм$^3$/ч газу, в установках великої потужності – турбокомпресори продуктивністю $95 \cdot 10^3$ нм$^3$/ч газу, які мають шість рівнів стискування.

На рис. 4.12 представлена схема агрегату глибокого охолоджування низького тиску з турбодетандером і турбокомпресором.

Очищене повітря стискується турбокомпресором *1* від тиску, близького до атмосферного ($P_н$ = 0,13 МПа) до тиску $P_к$ = 0,6 МПа, проходе через водяний холодильник *2,* охолоджується в теплообміннику *3* випареним холодним повітрям і розділяється на два потоки. Велика частина повітря (90% об.) розширюється в турбодетандері *4* до тиску 0,13 МПа, охолоджуючись при цьому до температури, близької до температури конденсації, і віддає свій холод послідовно в конденсаторі *5* і теплообміннику *3.*

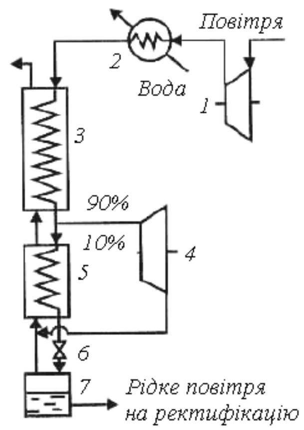



Рис. 4.12. Схема агрегату глибокого охолоджування повітря:
*1* – турбокомпресор, *2* – водяний холодильник, *3* – теплообмінник,
*4* – турбодетандер, *5* – конденсатор, *6* – дросель, *7* – сепаратор.

Менша частина повітря (10% об.) охолоджується і конденсується в конденсаторі *5*. Потім рідке повітря дроселює в дроселі *6* з пониженням температури, при цьому частина рідкого повітря випаровується. Рідка фаза і газ розділяються в сепараторі *7*. Зріджене повітря виводиться з сепаратора і надходить на ректифікацію, а холодне газоподібне змішується з основним потоком з турбодетандера *4* і віддає свій холод в конденсаторі *5* і теплообміннику *3*, стисненому повітрю, що потрапляє на зріджування, з холодильника *2*.

3. *Ректифікація рідкого повітря.*

Для розділення повітря на компоненти застосовують апарати однократної і двократної ректифікації. При однократній ректифікації не можна отримати азот з вмістом кисню менше 7% об. Тому для повнішого розділення повітря використовують апарати двократної ректифікації, що дозволяють отримати чистий азот з вмістом $N_2$ не менше 99,998% об. Схема апарату двократної ректифікації приведена на рис. 4.13. Апарат складається з верхньої колони *1*, нижньої колони *2* і випарника *3*. Нижня колона працює для попереднього розділення повітря на азот і повітряно-кисневу суміш. У ній підтримується тиск близько 0,6 МПа. У верхній колоні відбувається остаточне розділення газової суміші на азот і кисень.

Випарник-конденсатор *3*, розташований між колонами, працює для верхньої колони випарником кисню, а для нижньої – конденсатором азоту. Оскільки при атмосферному тиску, який підтримується у верхній колоні, температури кипіння кисню і азоту рівні, відповідно –182,81°C та –195,61°C, то азот є низькокиплячим, а кисень – висококиплячим компонентами. Тому при ректифікації рідкого повітря азот відбирається з верхньої, а кисень з нижньої частини верхньої колони ректифікації. Рідке повітря вводиться в апарат в нижню кубову частину.

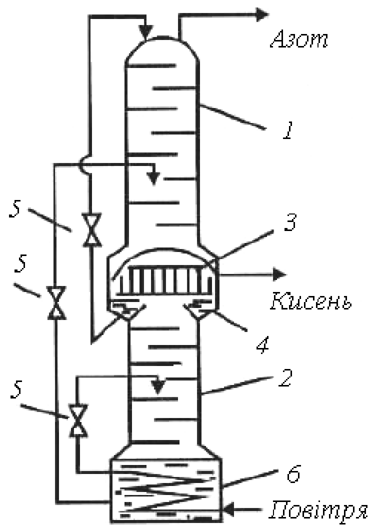



Рис. 4.13. Апарат двократної ректифікації повітря:
*1* – верхня колона, *2* – нижня колона, *3* – випарник-конденсатор,
*4* – кишеня, *5* – дроселі, *6* – куб

При роботі апарату стиснене до 12 – 20 МПа повітря, охолоджене заздалегідь до –125°С, надходить в змійовик в нижній частині колони, де охолоджується до –160°С киплячою повітряно-кисневою сумішшю. Потім повітря дроселює і подається на середні полиці нижньої колони. Пари, збагачені азотом, піднімаються вгору і конденсуються у випарнику-конденсаторі, а рідина, збагачена киснем стікає вниз. У кишенях нижньої колони збирається рідина з вмістом азоту до 99,5%. Звідси частина рідкого азоту стікає вниз, а частина подається на зрошування верхньої колони. Повітряно-киснева суміш з нижньої колони, що містить до 40% об'єму кисню, подається в середню частину верхньої колони. Стікаючи вниз, рідина збагачується киснем, а пари азоту, що піднімаються, відмиваються від кисню рідким азотом, що стікає зверху.

Найбільш поширена в промисловості стаціонарна установка по розділенню повітря АК$_т$–16 (А – азот чистий, який містить не менше 99,998% об'єму $N_2$, К$_т$ – кисень технологічний, який містить 92 – 95% об'єму $O_2$, продуктивність по азоту – $16 \cdot 10^3$ нм$^3$/ч).

Витрата електроенергії складає: на 1 м$^3$ кисню 0,53 кВт·ч, азоту 0,09 кВт·ч.

## ТЕМА 5. ОРГАНІЧНИЙ СИНТЕЗ

У наш час, відомо більше 2,5 млн. органічних речовин, причому їх число швидко зростає, тому що безперервно синтезуються все нові й нові органічні сполуки. Уже одна ця цифра вказує на труднощі, з якими пов'язана класифікація хіміко-технологічних процесів одержання органічних речовин, а також їх вивчення й організація. Крім того, більшість хімічних реакцій, що протікають із органічними сполуками, супроводжується побічними паралельними й послідовними реакціями, тому не завжди вдається одержати надійні дані про статику й кінетику цих реакцій.

Найбільше застосування в народному господарстві мають такі продукти органічного синтезу, як метиловий й етиловий спирти, формальдегід, окис етилену, ацетальдегід, ацетон, оцтова кислота, фенол, анілін, фталевий ангідрид, бутадієн, стирол, хлоровані вуглеводні й ін.

Сировиною для їх одержання служать водень, окис вуглецю, метан і його гомологи, етилен, пропиляний, n-бутилен, ізобутілен, ацетилен, бензол, толуол, нафталін й ін., одержувані при переробці рідкого, твердого й газоподібного палив. У виробництві синтетичних органічних продуктів використовуються процеси окислювання й відновлення, гідрування й дегідрування, гідратації й дегідратації, сульфування, нітрування, галоїдування й ін. На їх основі здійснюється синтез всіляких сполук, сировиною для одержання полімерів, синтетичних барвників, токсичних хімікатів, мастильних, миючих, запашних і лікарських речовин і т.д. Більшість органічних процесів протікає в присутності каталізаторів.

Вітчизняна промисловість органічного синтезу з кожним роком збільшує

випуск й асортименти хімічних продуктів. Серед них можна вказати різноманітні мономери й на їх основі синтетичні смоли, каучуки, волокна, пластмаси, клеї, барвники й велика кількість різних лакофарбових і мастильних матеріалів, розчинників, поверхнево-активних речовин, токсичних хімікатів, флотореагентів, антифризів й антидетонаторів, вибухових і лікарських препаратів, фотореактивів, запашних сполук і т.д.

**Основним органічним синтезом (ООС)** називається сукупність виробництв органічних речовин щодо простої будови, що випускаються у дуже великих кількостях і які використовуються як цільові продукти й напівпродуктів в інших технологіях. До цільових продуктів ООС відносяться синтетичне рідке паливо, розчинники, мастила , розчинники й екстрагенти, мономери, пластифікатори полімерних матеріалів, пестициди й т.д. Як напівпродукти ООС використовуються найпростіші представники гомологічних рядів відповідних сполук: вуглеводнів (етилен, пропіл, бензол), галогензаміщених (дихлоретан), спиртів (метанол, етанол), альдегідів і кетонів (ацетон, ацетальдегід), органічних кислот (оцтова кислота) і т.д. На відміну від ООС **тонкий органічний синтез (ТОС)** поєднує виробництва органічних речовин складної будови, вироблюваних у відносно невеликих кількостях і використовуваних переважно в якості цільових кінцевих продуктів. До них відносяться барвники, вибухові речовини, фармацевтичні препарати, парфумерні засоби. Термін "ООС" вказує на те, що він поєднує виробництва продуктів, які є основою всієї іншої промислової органічної хімії.

Сучасна промисловість ООС вирішує два основні завдання: великомасштабне виробництво напівпродуктів для інших галузей промисловості й одержання цільових продуктів загального призначення. Тому на сьогодні немає жодної  галузі, у якій не використалися продукти ООС й їх переробки.

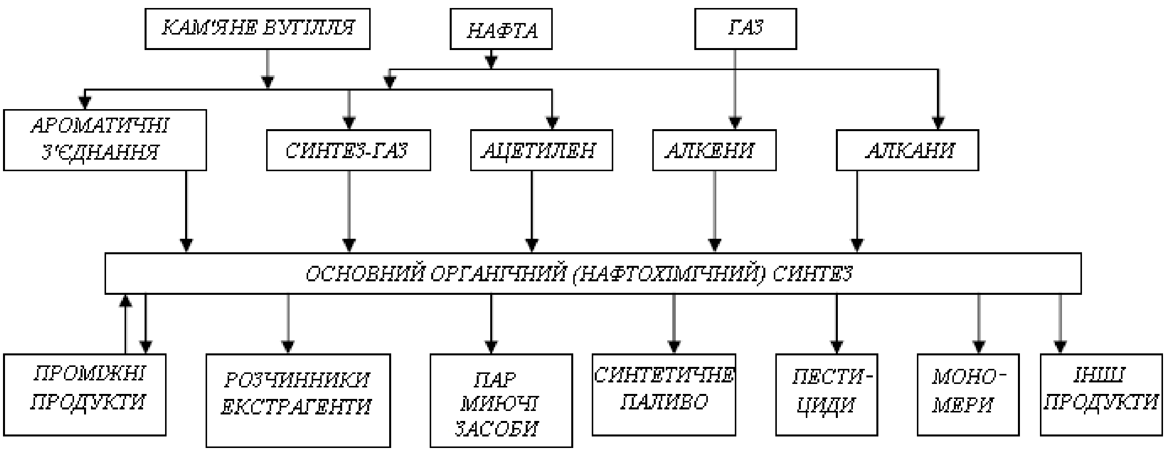



Рисунок 5.1. Продукти основного органічного синтезу

## 5.1. Історія розвитку основного органічного синтезу

Виробництво органічних речовин зародилося дуже давно. Але спочатку воно базувалося на переробці рослинної або тваринної сировини – виділення

цінних речовин (так одержували, наприклад, цукор або масла) або розщеплення (за допомогою якого одержували мило, спирт й ін. продукти). Зародження органічного синтезу в сучасному розумінні (тобто одержання більш складних органічних речовин в порівнянні з простими або неорганічними речовинами) відбулося в XI в. У той час панувала думка, що всі органічні речовини володіють однією дуже важливою особливістю. Вчені-хіміки вважали, що утворення органічних речовин відбувається тільки під дією особової "життєвої сили", що існує лише в живій природі: в організмі тварин й у рослинах. "Грубі й низинні неорганічні сили", як уважалося тоді, не здатні створювати органічні речовини.

Один з головних прихильників теорії "життєвої сили" Якоб Берцеліус писав: "Коли ми розглядаємо наш організм як машину, те, якими б знаннями про його будову ми не володіли, як би глибоко не розуміли взаємодію речовин один з одним, причина більшості явищ у живому організмі залишається так глибоко схованою від нас, що ми, напевно, ніколи не зможемо виявити її. Цю сховану причину ми називаємо "життєвою силою". Ця заява була зроблена в 1815 р.

Ще більш визначніше висловлювався інший хімік: "Те, що з основних речовин створює живий організм, жоден хімік ніколи не зможе одержати в колбі або тиглі".

Виходячи з подібних подань про механізм утворення органічних речовин, спроби синтезувати в лабораторії, наприклад, жири, спирти або барвники, вважалися марними. Всі ці речовини хіміки вміли розкладати на складові елементи, але знову одержати вихідну речовину без таємничої "життєвої сили" вважалося неможливим. Панувала думка, що життєва сила існує поза неорганічними елементами й не визначає їх первісних властивостей, таких, як вага, щільність, поляризуємість і т.п. Що ж таке "життєва сила", як вона виникає і як зникає, вчені не розуміли.

Однак, і нічого не знаючи про "життєву силу", людина здавна вміла одержувати різні органічні речовини, наприклад спирт при шумуванні цукру. Звичайно, це не був ще дійсний синтез. Вихідними речовинами в цьому процесі були органічні сполуки, і відбувалося лише перетворення однієї органічної речовини в інше. Вважалося принципово неможливим одержати спирт зі складових його елементів: вуглецю, водню й кисню або з яких-небудь інших неорганічних речовин.

Повністю спростували пануючу в той час теорію "життєвої сили" результати, отримані 22 лютого 1828 р. викладачем Берлінського політехнічного училища Фрідріхом Велером, що у лабораторних умовах з аміаку й ціанової кислоти одержав сечовину. А через кілька років у спільній роботі Велер і Лібіх писали: "Філософія хімії зробить з цієї роботи висновок, що одержання всіх органічних речовин поза живим організмом у лабораторії варто розглядати не як імовірне, а щось безумовно здійсненне. Правда, нам ще не відомий точний шлях, тому що ми не знаємо вихідних сполук, з яких будуть отримані ці речовини, але в майбутньому цей шлях буде, без сумніву, знайдений". Наскільки точно виправдалися ці пророкування вчених, у наш

час гарно відомо.

У своєму розвитку промисловість органічного синтезу розділилася на ряд галузей, серед яких важливе місце займає промисловість основного органічного й нафтохімічного синтезу. Термін "основний" (або "важкий") органічний синтез охоплює виробництво багатотоннажних продуктів, службовців основою для всієї іншої органічної технології. У свою чергу, термін "нафтохімічний" синтез з'явився у зв'язку з перебазуванням технології органічних речовин на нафтову сировину й охоплює первинну хімічну переробку вуглеводнів нафтового походження. У цьому плані він є частиною основного органічного синтезу, чим й обумовлена їх об'єднана назва.

Основними джерелами органічної сировини є нафта, кам'яне вугілля й природний газ. На цих трьох видах викопної сировини головним чином і базується промисловість органічного синтезу.

У процесах їх фізичного поділу, термічного або каталітичного розщеплення (шляхом крекінгу, піролізу, риформінгу й конверсії) одержують п'ять головних груп вихідних речовин для синтезу багатьох тисяч інших сполук:

1. Парафіни.
2. Олефіни.
3. Ароматичні вуглеводні (бензол, толуол, ксилоли, нафталін).
4. Ацетилен.
5. Оксид вуглецю й газ (суміш С і $H_2$).

### 5.2. Найважливіші продукти основного органічного синтезу

Продукти цієї галузі промисловості відрізняються великим різноманіттям будови, властивостей й областей застосування. Це різні вуглеводні, хлор- і фторпохідні, спирти й феноли, прості ефіри, альдегіди й кетони, карбонові кислоти і їх похідні (складні ефіри, ангідриди, нітрили й ін.), аміни й нітросполуки, речовини, що містять сірку й фосфор, і т.д. По призначенню всі вони підрозділяються на дві групи: проміжні продукти для синтезу інших речовин у цій же або інших галузях органічної технології й продукти цільового застосування у різних галузях народного господарства.

Основні сировинні джерела й продукти основного органічного й нафтохімічного синтезу й напрямку їх використання представлені на рис 5.2.

*Проміжні продукти.* Багато речовин, що майже не мають цільового застосування, роблять головним чином для того, щоб на їх основі синтезувати інші коштовні сполуки. Це – проміжні продукти органічного синтезу

Основну масу 1,2-дихлоретану роблять для наступної переробки у вінілхлорид:

$$CH_2 = CH_2 \xrightarrow{+Cl_2} ClCH_2 - CH_2Cl \xrightarrow[-HCl]{} CH_2 = CHCl.$$

Те ж відноситься до багатьом іншим хлорпохідним, альдегідам, олефіноксидам і іншим продуктам.

Роль, масштаби виробництва й асортименти проміжних продуктів дуже

великі, тому що синтез навіть порівняно простих, а тим більше складних органічних сполук з парафінів, олефінів й інших сполук протікає через ряд проміжних стадій.

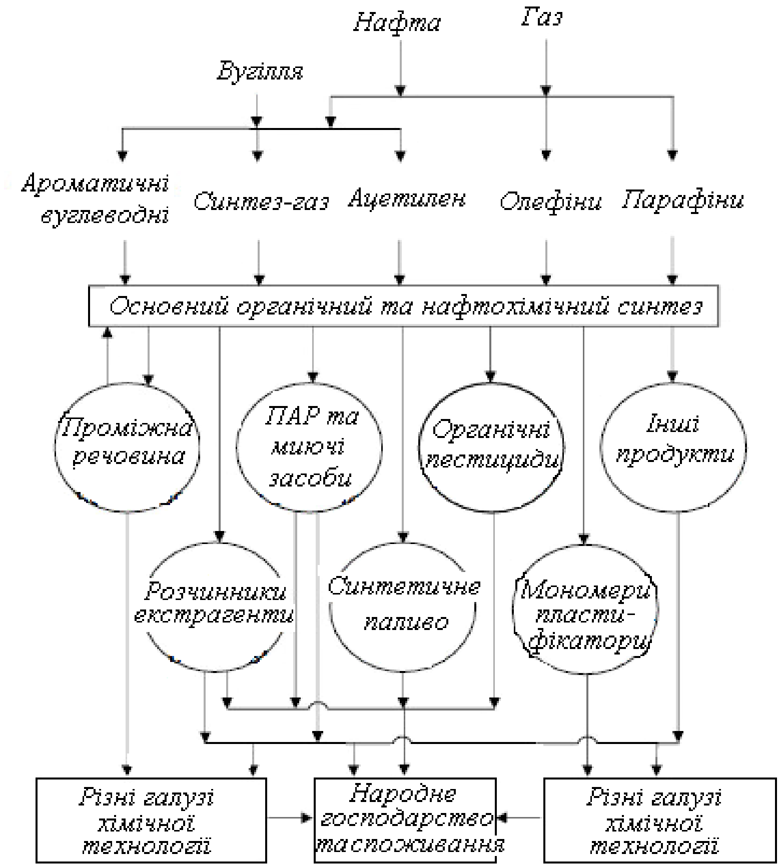



Рис. 5.2. Сировинні джерела й продукти основного органічного й нафтохімічного синтезу

*Мономери й вихідні речовини для полімерних матеріалів***.** Всі синтетичні полімери одержують двома основними способами – полімеризацією й поліконденсацією. Для першої з цих реакцій потрібні мономери, тобто речовини, здатні під впливом тепла, світла, опромінення або каталізаторів з'єднуватися один з одним без виділення яких-небудь низькомолекулярних сполук і давати довгі ланцюги полімеру з тими ж елементарними ланками, як у вихідному мономері: $\rightarrow$ $nCH_2 = CHX \quad -CH_2 - \overset{X}{\overset{|}{CH}} -_n$

Сополімеризація двох або більше різних мономерів дає полімери, макромолекули яких складаються з ланок, що чергуються в різному порядку, вихідних мономерів: пХ + mY —Х—У—Х—Х—У—Х—У—У—Х—Х—Х— і т.д.

При поліконденсації, як правило, виділяється низькомолекулярна речовина (HCl й ін.), а склад полімерів, що утворяться відрізняється від складу взятих реагентів. Останні тому вірніше називати не мономерами, а вихідними речовинами для синтезу поліконденсаційних полімерів. Щоб відбувався безперервний ріст макромолекули, вихідні речовини повинні мати

не менше двох функціональних груп, здатних реагувати один з одним. Так, при утворенні поліефірів взаємодіють гідрокси- і карбоксі групи:

$$HO-R-OH \xrightarrow[-H_2O]{+HOOCR'COOH} HO-R-OOC-R'-COOH \xrightarrow[-H_2O]{+HOROH}$$

$$\rightarrow HO-R-OOC-R'-COO-R-OH \xrightarrow[-H_2O]{+HOOCR'COOH}$$

$$\rightarrow HO-R-OOC-R'-COO-R-OOC-R'-COOH \quad \text{і т.д.}$$

Серед мономерів, що полімеризуються найбільше значення одержали сполуки з подвійним вуглець-вуглецевим зв'язком (моноолефіни: етилен, пропиляний, ізобутен; дієни: бутадієн-1,3 й ізопрен, стирол, вінілацетат). Важливі також різні галогенвміщуючі мономери, наприклад, вінілхлорид $CH_2$=CHCl; акрилові мономери, наприклад акрилонітрил $CH_2$=CHC1, метилметакрилат $CH_2$=C($CH_3$)$COOCH_3$.

Вихідні речовини для поліконденсаційних процесів належать до різноманітних ди- і поліфункціональним сполукам. Це – фосген $CoCl_2$, дікарбонові кислоти, їх ангідриди й хлорангідриди, полікарбонові кислоти і їх ангідриди, гликолі й полігликолі, діаміни: та ін.

$$\underset{\text{адипинова кислота}}{HOOC-(CH_2)_4-COOH} \quad \underset{\text{гліцерин}}{HO-CH_2-CH(OH)-CH_2OH} \quad \underset{\text{пентаеритрит}}{C(CH_2OH)_4}$$

$$\underset{\text{гексаметилендиамін}}{H_2N-(CH_2)_6-NH_2}$$

Фенол, формальдегід, меламін, їх гомологи й аналоги придбали велике значення для виробництва фенолоальдегідних, карбамідо- і меламіноформальдегідних полімерів. Ряд діхлорпохідних C1($CH_2$)nC1, кремнійорганічних сполук $R_2SiC1_2$ і диізоцианатів OC=NRN=CO застосовують для виробництва полісульфідів, силоксанових полімерів, поліуретанів.

При реакціях полімеризації й поліконденсації дуже важливе значення має чистота реагентів. Домішки, що втримуються в них, можуть сповільнювати реакцію або обривати ріст ланцюга молекули при полімеризації, порушувати потрібне співвідношення вихідних речовин при поліконденсації, приводячи до полімерів із занадто малою молекулярною масою й зниженими технічними показниками. Щодо цього до продуктів основного органічного й нафтохімічного синтезу пред'являють дуже високі вимоги, причому чистота мономерів нерідко повинна відповідати вмісту основної речовини 99,8 – 99,9% і більше.

Пластифікатори й інші допоміжні речовини для полімерних матеріалів. У виробництві синтетичних полімерів і виробів з них більшу роль грають пластифікатори й інші допоміжні речовини, які сприяють процесу синтезу або поліпшують технічні властивості одержуваних полімерів і виробів.

Пластифікаторами (або пом’якшувачами) називають речовини, що додають до деяких полімерів у кількості до 30 – 40 % для поліпшення їх пластичних, еластичних властивостей. Це необхідно, по-перше, при переробці полімерів пресуванням, вальцюванням й іншими методами, для

чого полімери повинні бути досить текучими, і, по-друге, при експлуатації готових виробів, які повинні відрізнятися достатньою еластичністю, не розтріскуватися при зберіганні й роботі й т.п. Основні вимоги до пластифікаторів – сумісність із полімером і низькою летючістю.

Однієї з найважливіших груп пластифікаторів є високо киплячі складні ефіри, наприклад дібутил- і діоктилфталати, трикрезилфосфат, деякі ефіри вищих спиртів з дікарбоновими кислотами або вищими карбоновими кислотами із двохатомними спиртами. У якості пом’якшувачів для синтетичних каучуків поряд з мінеральними маслами застосовують синтетичні продукти – алкілароматичні вуглеводні, нижчі поліолефіни й ін.

Промисловість основного органічного й нафтохімічного синтезу робить також інші допоміжні речовини, використовувані в технології полімерів: ініціатори й каталізатори, що прискорюють полімеризацію, регулятори й інгібітори, що обмежують ріст ланцюга або взагалі перешкоджаючої полімеризації, стабілізатори, що дозволяють уникнути розкладання полімерних матеріалів при експлуатації виробів.

Синтетичні поверхнево-активні й миючі речовини. Поверхнево-активні властивості з'являються в органічних речовинах, що містять у молекулі гідрофобну групу й поряд з нею гідрофільну (полярну) угруповання, здатну до сольватації водою. У звичайному милі – натрієвої солі стеаринової або пальмітинової кислоти RCOONa роль цих груп виконують відповідно довга вуглеводородний ланцюг і карбоксилатна група. Через таку особливість будови поверхнево-активна речовина концентрується на поверхні розподілу фаз, орієнтуючись своєю гідрофобною групою до масляно-жирового компоненту системи, а гідрофільної – до води. У результаті значно зменшується поверхневе тяжіння, що сприяє гарному змочуванню матеріалу й переходу забруднень у воду. ПАР володіють також емульгуючими й диспергуючими властивостями, піноутворючою здатністю.

Поверхнево-активні й миючі речовини особливо широко застосовують у побуті для прання тканин і виробів з них і чищення різних предметів. У текстильній промисловості їх використають для обробки тканин перед фарбуванням, для мийки вовни й волокна, у машинобудуванні й металообробці – при різанні металів, для очищення деталей від масел і механічних забруднень, у парфумерній промисловості – як компоненти туалетного мила й косметичних засобів. У хімічній технології вони служать емульгаторами при гетерофазних реакціях (особливо при емульсійній полімеризації), для виготовлення стабільних емульсій пестицидів, які використовуються у побуті й сільському господарстві. Поверхнево-активні речовини застосовують при флотації руд, у виробництві пінобетонів й інших будівельних матеріалів, у нафтовій промисловості, де використання ПАР дозволяє істотно підвищити вироблення родовищ.

Поверхнево-активні й миючі речовини розділяють на іоногенні й неіоногенні, що відрізняються наявністю або відсутністю груп, здатних до дисоціації у водяних розчинах. Іоногенні речовини у свою чергу бувають аніоно- і катіоноактивними, у яких поверхнево-активні властивості

визначаються відповідно аніоном або катіоном, що утвориться при дисоціації.

До аніоноактивним речовинам відносяться найбільш важливі промислові миючі речовини, у тому числі мила – звичайне й одержуване із синтетичних жирних кислот (активна частина молекули – група RCOO-). Такі ПАР мають лужну реакцію й сприяють руйнуванню тканин, дають із солями магнію й кальцію нерозчинні солі, що знижує їх миючі властивості у твердій воді, вони проявляють активність лише при значній концентрації у воді. Ці у значній мірі відсутні в сучасних синтетичних аніоноактивних речовинах, більшість яких представляють собою натрієві солі органічних сульфокислот і кислих ефірів сірчаної кислоти. До їх числа належать алкиларенсульфонати **$RC_6H_4SO_2Na$,** алкилсульфонати **$RSO_2Na$** і алкилсульфати **$ROSO_2Na$** з алкільними групами $C_{12}$–$C_{18}$.

Катіоноактивні миючі речовини мають порівняно невелике практичне значення. Вони найчастіше представляють собою солі амінів або четвертинних амонієвих підстав, наприклад сіль алкилбензилтриметиламмонію $[RC_6H_4CH_2N(CH_3)_3]^+Cl^-$.

Неіоногенні миючі речовини синтезують із етиленоксиду й різних органічних сполук – карбонових кислот, спиртів, амінів й інших речовин з активними атомами водню. Гідрофільні властивості їм надає оксиетильний ланцюг, наприклад $R(OCH_2CH_2)_nOH$.

З метою поліпшення миючих властивостей і зменшення витрати поверхнево-активну речовину змішують із різними добавками; ці композиції називаються миючими засобами (на відміну від миючих речовин). У їх рецептуру (наприклад, пральних порошків) входять фосфат, пірофосфат або гексаметафосфат натрію, силікат, сульфат і карбонат натрію, перборати, карбоксиметилцеллюлоза. Одні з них додають для створення слаболужного середовища або поліпшення колоїдної структури розчину, інші служать відбілювачами або запобігають зворотному відкладенню забруднень на тканині.

Оскільки поверхнево-активні речовини після їх вживання попадають у стічні води, важливою вимогою є високий ступінь їх біоразкладаємості, тобто здатності до окислювання в нешкідливі речовини під впливом мікроорганізмів, що перебувають у природних водоймах. Це накладає певні обмеження на будову вхідних речовин до складу ПАР вуглеводневого залишку, що не повинен бути розгалуженим.

Синтетичне паливо, мастила й добавки до них. Багато продуктів основного органічного й нафтохімічного синтезу мають важливе значення в автомобільному транспорті, авіації, ракетній техніці й інших областях. До них відносяться синтетичні моторні й ракетні палива, мастила , присадки, що поліпшують властивості палив і масел, антифризи, що перешкоджають замерзанню охолодних рідин, гальмові й гідравлічні рідини.

Експлуатація двигунів у широкому інтервалі температур (від мінус 60 до 300 °С и вище), можливість їх запуску при низькій температурі, високі навантаження при великій кількості обертів зажадали створення синтетичних

мастил . Вони повинні бути малолетючими, не викликати корозію металів, не застигати при низькій температурі, досить протистояти окислюванню й термічному розкладанню. Коштовною якістю мастил є мала залежність в'язкості від температури. До спеціальних масел висувають вимоги високої теплостійкості, що забезпечує можливість тривалої роботи при 300 – 400 **°С.** Синтетичні мастила належать до декількох груп органічних сполук, з яких найважливішими є наступні: синтетичні вуглеводні (нижчі полімери олефінів й алкилювання ароматичні вуглеводні); складні ефіри двоосновних карбонових кислот і вищих одноатомних спиртів, а також вищих монокарбоновых кислот і багатоатомних спиртів; висококиплячі фторувглероди й фторхлорвуглероди (у них атоми водню повністю заміщені на галоген); кремнійорганічні полімери з силоксановим зв'язком Si-O-Si.

Важливе значення мають різні присадки, що підвищують експлуатаційні якості палив і масел й їх стабільність при зберіганні. Антиокисні присадки до палива й мастил , а також до полімерів (наприклад, алкильовані феноли) сповільнюють ланцюгові реакції автоокислення. Інші присадки знижують температуру застигання масел (депресори), поліпшують їх в’язкістні властивості (в’язкістні присадки), перешкоджають корозії металів (інгібітори корозії) і т.д.

Розчинники й екстрагенти. До синтетичних розчинників пред'являються досить жорсткі вимоги. Вони повинні бути малотоксичними, легко доступними й дешевими. Температура кипіння їх не повинна бути занадто низка щоб уникнути надмірних втрат і не повинна бути занадто висока, щоб їх можна було регенерувати шляхом відгону.

Розчинники й екстрагенти застосовують для виділення ароматичних вуглеводнів із продуктів переробки нафти, у процесах азеотропної й екстрактивної перегонки, для витягу жирів і масел із природних речовин. У хімічній промисловості їх часто використовують, наприклад, для очищення й перекристалізації як абсорбенти газів і пару (ацетилену й летучих речовин, які відносяться газами), при синтезі полімерів (особливо в лакофарбовій промисловості). У машинобудуванні й металообробці розчинниками знежирюють й очищають деталі. За допомогою екстрагентів-комплексоутворювачів виділяють сполуки урану, рідких і розсіяних елементів з руд.

Синтетичні розчинники й екстрагенти можуть належати до різних груп органічних сполук. Це хлорпохідні вуглеводнів (тетрахлорметан, діхлорметан, три- і тетрахлоретилен), спирти (етанол, пропанол, бутаноли, пентаноли), целлозольви, прості ефіри (дієтиловий, діізопропиловий і вищі), кетони (ацетон, метилетилкетон, ізобутилметилкетон), складні ефіри (етил-, бутил- і пентилацетат), а також діметилформамід $HCON(CH_3)_2$, діметилсульфоксид $(CH_3)_2SO$ й ін.

Пестициди й хімічні засоби захисту рослин. Пестицидами (або токсичними хімікатами) називають речовини, що володіють токсичними властивостями стосовно тих або інших живих організмів – від бактерій і грибків до рослин і шкідливих тварин. Значна частина пестицидів

застосовується в сільському господарстві як хімічні засоби захисту рослин; крім того, їх використовують у побуті, для боротьби з розповсюджувачами хвороб й епідемій, для знищення шкідників на складах, у трюмах кораблів, у житлових будинках і т.д.

Розрізняють кілька груп пестицидів, що специфічно діють на різні живі організми.

*Фунгіциди* й бактерициди активні у відношенні самих нижчих організмів – грибків і бактерій. У сільському господарстві їх застосовують для боротьби з різними хворобами культурних рослин. Бактерициди, не токсичні для людини, використовують у консервній промисловості, а інші (наприклад, пентахлорфенол) – для консервації деревини, у медицині й інших областях.

*Інсектициди* використовують для знищення шкідливих комах та їх личинок. На відміну від інсектицидів, репеленти тільки відлякують комах.

Важливу групу пестицидів становлять гербіциди й дефоліанти, що діють на рослини. Гербіциди використовують для боротьби з бур'янами, а дефоліанти – для знищення листяного покриву корисних рослин з метою полегшення механізованого збирання врожаю.

*Зооциди* – препарати для боротьби з теплокровними шкідниками-гризунами.

Дуже важлива вимога до більшості пестицидів – сувора вибірковість їх дії. Так, гербіциди, знищуючи бур'яни, не повинні впливати на корисні рослини. Всі хімічні засоби захисту рослин, як правило, повинні бути мало токсичними відносно людини, тварин і птахів. Корисною їх властивістю є здатність до поступового розкладання в природних умовах з утворенням нетоксичних сполук.

Серед пестицидів є органічні речовини багатьох класів: хлорпохідні, азот- і сірковміщуючі сполуки, похідні кислот фосфору й ін. Асортименти виробництва пестицидів безупинно збільшується. Це обумовлено відкриттям нових, більш ефективних і вибіркових або менш токсичних препаратів, а також необхідністю постійно застосовувати нові речовини, тому що до довгостроково застосовуваних засобів поступово виробляється імунітет.

Таким чином, основний органічний і нафтохімічний синтез, одержуючий сировину від коксохімічної й нафтопереробної промисловості, забезпечує синтетичними продуктами всі інші галузі органічної технології й, крім того, поставляє ряд продуктів цільового призначення.

**Сировина органічного синтезу**

У наш час майже весь органічний синтез базується на викопній органічній сировині: нафті й природних газів, кам'яному куті, сланцях. У процесах фізико-хімічних перетворень цих речовин (риформінг, конверсія, крекінг, піроліз, коксування, перегонка й ректифікація, абсорбційно-десорбційні методи) одержують п'ять груп вихідних речовин, використовуваних для синтезу багатьох тисяч інших сполук (Рис. 5.3):

1) парафінові вуглеводні (від $CH_4$ до сумішей $C_{15}$-$C_{40}$);

2) олефіни (головним чином $C_2H_2$, $C_3H_6$, $C_4H_8$);

3) ацетилен;

4) оксид вуглецю та синтез–газ;

5) ароматичні сполуки (бензол, толуол, нафталін та ін.).

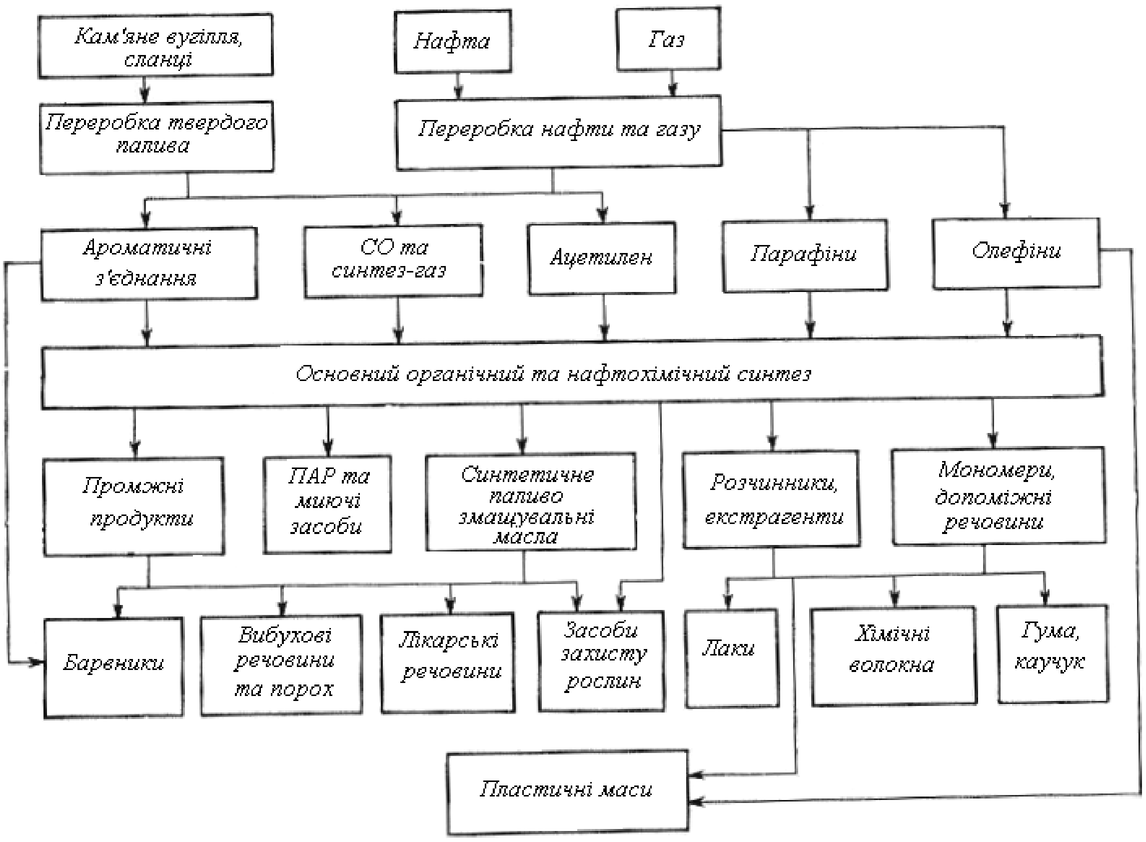



Рис. 5.3. Використання сировини в основному органічному й нафтохімічному синтезі

Крім того, в органічній технології в більших кількостях використовують і неорганічні сполуки: кислоти, лугу, соду, хлор і т.п. , без яких неможливе здійснення багатьох процесів.

У своєму розвитку промисловість органічного синтезу розділилася на ряд специфічних галузей, серед яких важливе місце займає промисловість основного органічного й нафтохімічного синтезу. Подібно основній неорганічній хімії й технології, термін "основний" органічний синтез охоплює виробництво багатотоннажних органічних речовин, службовців базою для всієї іншої органічної технології.

Головним об'єктом основного органічного синтезу є первинна переробка п'яти видів вихідних речовин в інші продукти (різні вуглеводні, хлорпохідні, спирти й ефіри, альдегіди й кетони, карбонові кислоти і їх похідні, феноли, нітросполуки, сіркоорганічні сполуки, тобто речовини, на яких засноване одержання всіх інших органічних продуктів).

По практичному призначенню продукти основного органічного синтезу поділяють на проміжні продукти (напівпродукти) для синтезу інших речовин і продукти цільового призначення.

Зв'язок вихідної сировини з готовим продуктом можна представити

схемою:

**Вихідна сировина → Напівпродукт 1 → Напівпродукт 2 → ... → Готовий продукт**

Розглянемо це на наступному прикладі. Продукт нафтохімічної й коксобензольної промисловості бензол служить гарним розчинником жирів, смол, каучуку, сірки й інших сполук. У той же час він представляє вихідну сировину для одержання фенолу, стиролу, нітробензолу, аніліну, малеінового ангідриду; моносульфокислоти й інших хімічних продуктів і напівпродуктів, використовуваних для виготовлення синтетичного каучуку, пластмас, лаків, вибухових речовин, фармацевтичних препаратів й ін.

### 5.3. Процеси органічного синтезу

Способи переробки будь-якого виду сировини визначаються характером продуктів, які передбачається одержати, а також складом і властивостями вихідних вуглеводнів.

Для виробництва продуктів органічного синтезу використовуються типові реакції органічної хімії: окислювання й відновлення, гідрування й дегідрування, гідратація й дегідратація, гідроліз, алкіювання, конденсація, полімеризація, етерифікація, нітрування, галогенування, сульфування й т.п..

Промисловість органічного синтезу базується в основному на реакціях синтезу, тобто одержання складних речовин із простих, але у виробництвах органічного синтезу використовуються й реакції розкладання.

У процесах органічного синтезу, як правило, протікає не одна хімічна реакція, а кілька паралельних і послідовних реакцій. У результаті крім цільового продукту виходять ще побічні продукти й відходи виробництва.

Залежно від параметрів технологічного режиму (температури, тиску, концентрації реагуючих речовин, застосовуваних каталізаторів, ступеня перемішування) з тієї самої сировини можуть бути отримані різні продукти.

Селективність процесу по цільовому продукті визначається співвідношенням констант швидкостей цільової й побічної реакцій. Тому для інтенсифікації процесів органічного синтезу застосовують селективні каталізатори, що прискорюють лише основну реакцію. Полімеризацію, гідрування й інші процеси часто проводять при високих тисках для прискорення й підвищення виходу цільового продукту. При підвищеному тиску доцільно проводити процеси абсорбції газів, що часто зустрічаються в органічному синтезі. Зворотні процеси десорбції, дегідрування, розщеплення молекул з одержанням газоподібних продуктів доцільно проводити під вакуумом.

У газових реакціях окислювання, хлорування, гідрування й інших рушійну силу і швидкість процесу збільшують, варіюючи температуру й тиск, зміщаючи тим самим рівновагу у бік цільового продукту. Застосування різних засобів інтенсифікації виробничих процесів нерідко обмежується стійкістю органічних сполук, що особливо проявляється у високотемпературних процесах через можливе розкладання вихідних

речовин і продуктів.

Поряд з каталізаторами для збільшення константи швидкості процесу у виробництві органічних речовин використовують ініціатори, фотосинтез, радіаційне опромінення. Під дією опромінення можна проводити окислювання парафінів, хлорування бензолу, полімеризацію етилену, одержання щеплених полімерів, вулканізацію каучуку й т.п. Продукти, що утворяться, мають більш коштовні властивості, ніж отримані звичайним шляхом. Для прискорення гетерогенних процесів, що йдуть у дифузійній області, застосовують посилене перемішування фаз, апарати з киплячим шаром.

Можливість застосування тих або інших способів інтенсифікації визначається їх економічною ефективністю, ступенем впливу на навколишнє середовище.

При створенні нових виробництв широко здійснюється перехід на більше дешеву сировину, використовуються малостадійні методи синтезу, застосовується високопродуктивне обладнання великої одиничної потужності.

Першочерговими завданнями є зниження матеріальних, енергетичних й інших витрат на виробництво продукту, кваліфіковане використання побічних продуктів і відходів, ліквідація стічних вод і шкідливих викидів в атмосферу або ж їх ефективне очищення до встановлених санітарних норм.

У зв'язку з тим що виробництва органічного синтезу численні й різноманітні, нижче розглянуті лише приклади типових виробництв, що мають велике народногосподарське значення.

**Основні риси й перспективи розвитку технології основного органічного й нафтохімічного синтезу**

Відмітні риси промисловості основного органічного й нафтохімічного синтезу – величезна різноманітність одержуваних продуктів, реакцій їх синтезу й процесів поділу речовин. Великі масштаби виробництва визначають широке поширення безперервних й автоматизованих технологічних процесів. Характерний високий динамізм галузі, що виражається в освоєнні випуску всіх нових продуктів, розробці нових реакцій або каталітичних систем, тільки недавно відкритих у лабораторіях, використання нових типів апаратури й т.д. Усе ширше застосовують сучасні методи математичного моделювання й оптимізації, автоматизованого дослідження, проектування й керування виробництвом.

Технології ООС властиві деякі особливості, які відрізняють її процеси від процесів загальної хімічної технології. До них відносяться:

1. багатоваріантність виробничих процесів, обумовлена тим, що той самий продукт може бути отриманий з різних видів сировини (ацетальдегід – з ацетилену й етилену) або різними методами, а також те, що те саме сировина може бути використане для одержання різних продуктів (з етилену можна одержати етанол, вінілацетат, оцтову кислоту);
2. багатостадійність технології як наслідок складності

взаємозв'язків вихідної речовини з готовим продуктом;

3. багатомаршрутність проходження проміжних продуктів, пов'язана із численністю й різноманіттям процесів й апаратів ООС і велика кількість можливих технологічних схем одержання того самого продукту;

4. кооперування й комбінування різних технологічних процесів, установок і виробництв у цілому, взаємозалежних єдиною технологією, для більш повного використання сировини, енергії й т.д.;

5. високий ступінь автоматизації на всіх рівнях виробництва, що забезпечує точне дотримання технологічних параметрів**.**

Для виробництва продуктів ООС використовуються типові реакції органічної хімії. Промисловість органічного синтезу базується в основному на реакціях синтезу, тобто одержанні складних речовин із простих, але у виробництві органічного синтезу використовуються й реакції розкладання. Найбільш застосовні засоби інтенсифікації процесів органічного синтезу – підвищення температури й застосування селективних каталізаторів, що прискорюють лише основну реакцію. Полімеризацію, гідрування й інші процеси, що відбуваються зі зменшенням обсягу, часто проводять при підвищених і високих тисках для прискорення й підвищення рівноважного виходу продукту. Застосування різних засобів інтенсифікації виробництва нерідко обмежується стійкістю органічних сполук, що особливо проявляється у випадку високотемпературних процесів.

Поряд з каталізаторами для збільшення константи швидкості процесу використовують ініціатори, фотосинтез і радіаційне опромінення. Під дією іонізуючих опромінень можна проводити окислювання парафінових вуглеводнів, хлорування бензолу.

Одночасно із впровадженням нових технологічних схем і процесів безупинно поліпшується і їх апаратурне оформлення. Сучасні заводи органічного синтезу представляють собою сполуки різних технологічних цехів, що не тільки виробляють основний продукт, але й установки, що вловлюють і переробляють більшість побічних продуктів.

Напрямки вдосконалювання технологічних процесів органічного синтезу представлені на рис. 5.4**.** Економія матеріальних ресурсів є рушійною силою розвитку технології, тому що витрати на сировину й матеріали становлять основну частину собівартості хімічної продукції. Щодо цього, основну роль грає перехід на більш доступну або дешеву сировину, що звичайно досягається в результаті відкриття нових хімічних реакцій або каталітичних систем і нерідко впливає на розвиток технології. Відносно викопної сировини – це перебазування органічного синтезу з кам'яного вугілля на нафти й вуглеводородні гази. Поступове вичерпання нафти й газу рано або пізно повинне призвести до повернення на тверде паливо, що серйозно позначиться на всій структурі виробництва хімічної продукції.

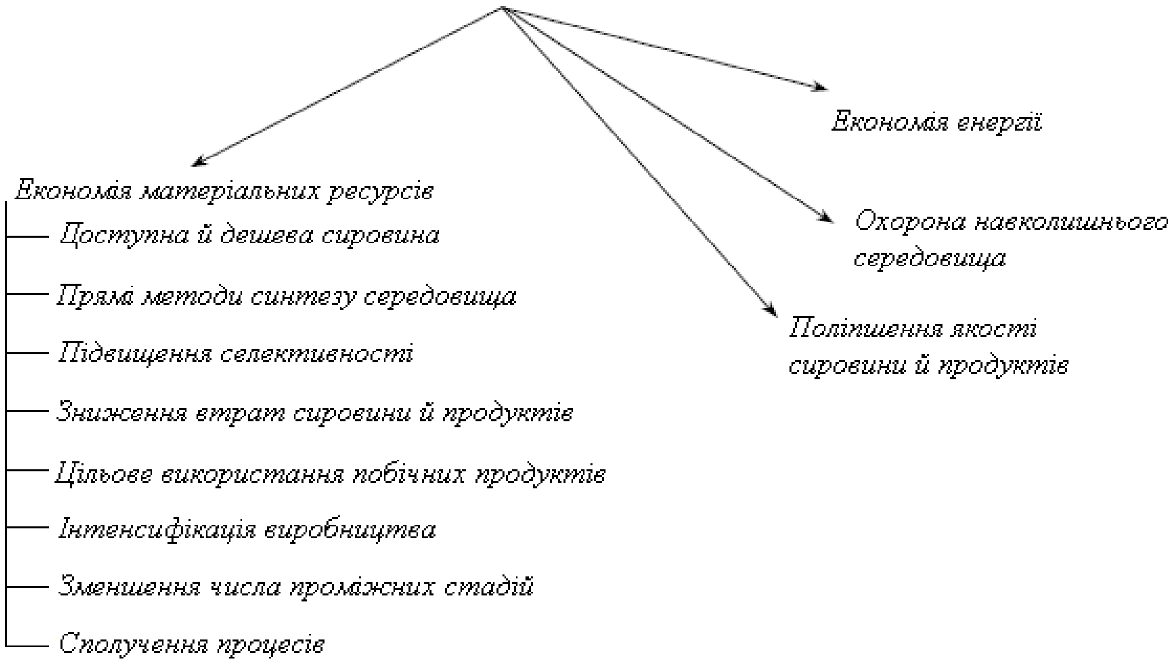



Рис. 5.4. Напрямки вдосконалювання технологічних процесів органічного синтезу

У відношенні п'яти головних груп вихідних речовин для органічного синтезу виявилася тенденція заміни сировини – дорогого ацетилену на нижчі олефіни й навіть парафіни, а також посилений розвиток синтезів на основі C і $H_2$. В інших випадках розробляються нові процеси із заміною сировини: спиртів на олефіни, фосгену на диоксиду вуглецю, дорогих окислювачів (наприклад, пероксид водню, азотна кислота) на кисень і повітря, різних відновлювачів на водень і т.д.

По цій же причині мають переваги прямі методи синтезу, що виключають витрату додаткової сировини, наприклад пряма гідратація олефінів замість сірчаною кислотою при одержанні спиртів:

$$+H_2O - H_2SO_4$$

$$C_2H_5OSO_2OH \xleftarrow{+H_2SO_4} CH_2 = CH_2 \xrightarrow{+H_2O} C_2H_5OH.$$

Наступний за значенням шлях економії матеріальних ресурсів полягає в підвищенні селективності процесів, що протікають у хімічному реакторі. Селективність – це частка перетвореного вихідного реагенту, витрачена на утворення цільового продукту:

$$\Phi_B = \frac{-\nu_A F_B}{\nu_B F_{AO} X_A},$$

де $F_B$ – мольний потік цільового продукту B; $F_{AO}$ и $X_A$ – початковий мольний потік і ступінь конверсії вихідного реагенту **A;** $\nu_B$ и $\nu_A$ – стехіометричні коефіцієнти сумарної реакції утворення B з A.

Очевидно, що інша частина сировини витрачається на утворення

побічних речовин.

Підвищення селективності досягається відповідним вибором параметрів процесу (температури, тиску, часу контакту) і типу реактора, підбором більше селективних каталізаторів. При цьому зростання селективності навіть на 1 % означає для багатотоннажного виробництва дуже значну економію.

Зниження втрат сировини й продуктів через нещільності апаратів і трубопроводів, з газами, що відходять, стічними водами й відходами виробництва – це інший шлях зменшення видаткових коефіцієнтів по сировині й підвищенню виходу цільового продукту $x_B$.

$$x_B = \Phi_B(1 - \eta),$$

де η – частка непродуктивних втрат.

Зниження $\eta$ досягається за рахунок рекуперації сировини й продуктів з газів, що відходять, і стічних вод, а також у результаті підвищення культури виробництва.

Економія сировини й зниження собівартості продукції відбуваються й при цільовому використанні побічних продуктів, що широко застосовується в промисловості.

Наступний шлях економії матеріальних ресурсів полягає в зниженні капітальних вкладень у виробництво даного продукту, тобто витрат на спорудження цехів й устаткування. Один з можливих способів полягає в збільшенні обсягу продукції за рахунок реконструкції наявного виробництва замість нового будівництва. Це ж досягається інтенсифікацією виробництва, тобто підвищенням питомої продуктивності обладнання або знімання продукції з одиниці об'єму в одиницю часу. Інтенсифікацію можна здійснити шляхом підвищення температури й тиску, організації більше інтенсивного гідродинамічного й теплового режиму, вибору активних каталізаторів або ініціаторів, удосконалення конструкції апаратури й т.д.

На основі інтенсифікації й збільшення розмірів апаратів досягається зростання одиничної потужності обладнання, що веде до зниження питомих капітальних вкладень. Одночасно із цим усуваються резервні технологічні лінії, скорочується запасне обладнання. Інтенсифікація процесів і збільшення одиничної потужності обладнання ведуть і до зниження витрат робочої сили на одиницю продукції, тобто до збільшення продуктивності праці й економії трудових ресурсів. Цьому ж сприяють автоматизація й механізація виробничих процесів, введення автоматизованих систем керування хіміко-технологічними процесами (АСКХТП).

Зниження капітальних вкладень й економія трудових ресурсів досягається також розробкою процесів, що складаються з меншого числа проміжних стадій, або навіть одностадійних процесів, якщо це не погіршує інші показники виробництва. Так, при синтезі ацетальдегіду з етилену кращим є одностадійне окислювання етилену в порівнянні з двостадійним процесом (через проміжне одержання етанолу):

$$CH_3CH_2OH \xleftarrow{+H_2O} CH_2 = CH_2 \xrightarrow{O_2} CH_3CHO.$$

Одностадійність досягається також при так званих сполучених процесах, коли в одному апараті протікають дві або більше реакції, що ведуть до утворення цільового продукту, наприклад одержання ізобутилметилкетону з ацетону:

$$2CH_3-CO-CH_3 \rightarrow (CH_3)_2C(OH) \rightarrow -CH_2-CO-CH_3 \xrightarrow[-H_2O]{}$$

$$\xrightarrow[-H_2O]{}(CH_3)_2C=CH-CO-CH_3 \xrightarrow{+H_2}(CH_3)_2CH-CH_2-CO-CH_3.$$

Економія енергії (рідке або газоподібне паливо, водяна пара, холодоагенти, електроенергія) також мають важливе значення, оскільки енергетичні витрати нерідко становлять 20 – 30 % і більше від собівартості продукції. Ефективність використання енергії звичайно оцінюють по енергетичному (в окремому випадку, по тепловому) ККД установок або окремих агрегатів.

Питання економії енергії й підвищення ексергетичного ККД стають усе більше важливими для розвитку технології й вирішуються в різних напрямках. Так, тепло гарячих або холодних потоків використовують для нагрівання або охолодження, тепло екзотермічних реакцій або нагрітих газів – для вироблення пари, тиск, одержуваний при стисканні, направляють на здійснення корисної роботи або на частковий поділ речовин. Застосовується також комплексний підхід до рішення проблеми, коли прагнуть перетворити хімічне виробництво в єдину енерготехнологічну систему й максимально використати вторинні енергетичні ресурси виробництва. Незважаючи на ріст капітальних вкладень, усе ширше застосовують східчасте нагрівання або охолодження теплоносіями, що відходять, послідовне продукування пари високого, середнього й низького тиску, а також використовують цю пару не тільки для нагрівання, але і як робоче тіло для приводу турбокомпресорів або парових насосів; утилізують тепло більш низьких параметрів для одержання гарячої води, для опалення приміщень.

Охорона навколишнього середовища стає усе більш важливим критерієм в оцінюванні виробництва й багато в чому визначає розвиток технології. Одна тенденція полягає в обмеженні або забороні випуску продукції, що в умовах свого застосування впливає на природу або на людину (наприклад, багато токсичних пестицидів, біонерозкладаємі ПАР). Інша тенденція полягає в різкому скороченні або виключенні шкідливих викидів у навколишнє середовище в результаті вже відзначеної вище утилізації побічних і супутніх продуктів для корисних цілей і загального зниження втрат. З газів, що відходять, спочатку рекуперують віднесені ними летучі речовини, очищають ці речовини від шкідливих домішок і нерідко допалюють у спеціальних печах. Зі стічних вод також рекуперують цінні речовини, а потім ці води очищають від токсичних домішок методами відпарювання, екстракції, адсорбції, окислювання, мікробіологічного очищення. Рідкі або тверді органічні відходи спалюють у печах, регенеруючи водяною парою тих або інших параметрів.

Застосовують й єдиний підхід, що виключає надходження в навколишнє середовище шкідливих речовин у кількостях, що перевищують санітарні

норми, і називаний маловідходною технологією. З метою збереження водних ресурсів цю технологію нерідко доповнюють системою замкнутого водообергу, при якій технологічні й стічні води після відповідної обробки й очищення повертають у виробництво.

Якість сировини й продукції залежить від кількості сторонніх домішок, які можна підрозділити на дві групи: шкідливі й інертні. До першої відносяться речовини, що викликають корозію апаратур ($HCl$, $SO_2$, $H_2S$) і дезактивуючі каталізатор (органічні сполуки сірки, вода), а також ініціатори, що реагують із вихідною сировиною й утворюють побічні речовини або зухвалі небажані явища при зберіганні або застосуванні продукту. До інертного відносяться домішки, що не роблять згаданих впливів (наприклад, при багатьох синтезах домішка етану в етилені). Роль цих інертних домішок часто невелика, але може істотно зрости в циркуляційних системах, коли поступово накопичуючись, вони викликають зниження швидкості реакцій, зайві витрати й т.д.

Очевидно, що вимоги до чистоти сировини й продукції відносно домішок першої й другої груп різні. Від шкідливих домішок речовини очищають можливо ретельніше, аж до їх вмісту 0,01 % (мас.) і менше, у той час як дозволені кількості інертних домішок можуть бути значно більшими. Загальна тенденція полягає в жорсткості вимог до чистоти сировини й продукції, однак цьому є певні границі, що випливають із економічних міркувань. Дійсно, чим вище якість продукту, тим більше витрати на його очищення, які в кожному конкретному випадку треба зіставляти з економічними вигодами від застосування більш чистої сировини й продукції.

## ТЕМА 6. ВИРОБНИЦТВО АЦЕТИЛЕНУ І ЙОГО ПЕРЕРОБКА

### 6.1. Основні характеристики продукту

Ацетилен $C_2H_2$ представляє собою безбарвний газ, що володіє в чистому виді слабким ефірним запахом; конденсується в рідину при 189,2 K (− 83,8°C); критична температура 308,5 K; критичний тиск 6,04 МПа. Ацетилен дає з повітрям і киснем вибухонебезпечні суміші, причому межі вибуху дуже широкі: з повітрям від 2,0 до 11% $C_2H_2$; з киснем від 2,8 до 78% $C_2H_2$.

Практичне застосування ацетилену винятково велике й різноманітне. Тому що ацетилен − сполука ненасичена, та його молекули легко вступають у всілякі хімічні реакції й одержують при цьому численні похідні дають початок великої кількості важливих для народного господарства речовин.

Ацетилен розчинний у воді (в одному об’ємі $H_2O$ розчиняється 1 об’єм ($C_2H_2$), у розчинах солей й особливо добре в органічних речовинах, наприклад, в одному об’ємі ацетону розчиняється 23 об’єму ацетилену.

Хімічна активність ацетилену обумовлена наявністю в молекулі $C_2H_2$ реакційноспроможного потрійного зв'язку. У зв'язку з цим ацетилен широко використовується в синтезі різноманітних хімічних сполук − вихідних

продуктів для одержання хімічних волокон, синтетичних каучуків, пластичних мас і т.д. Так, з ацетилену одержують ацетальдегід, етиловий спирт, бутадієн, етилацетат, хлористий вініл, хлоропрен й ін. Крім того, ацетилен знайшов застосування для одержання високих температур при зварюванні й різанні металів.

Ацетилен одержують із карбіду кальцію й термічним розщепленням вуглеводів. По першому способу сплавкою окису кальцію й вуглецю в електродугових печах одержують карбід кальцію

$$CaO + 3C \rightarrow CaC_2 + CO$$

який потім розкладають водою з утворенням ацетилену

$$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

З 1 кг чистого карбіду кальцію теоретично утвориться 380 л $C_2H_2$, однак, оскільки в технічному карбіді кальцію втримуються домішки, вихід ацетилену знижується до 230 – 250 л.

По другому способу ацетилен одержують розщепленням вуглеводів при високих температурах

$$2CH_4 \rightarrow C_2H_2 + 3H_2$$

$$C_2H_4 \rightarrow C_2H_2 + 2H_2$$

На рис. 6.1 показано температурну залежність рівноважного ступеня конверсії вуглеводнів при 0,1 МПа. При високотемпературному розщепленні вуглеводнів гази, що виділяються, містять 7 – 14% (об.) $C_2H_2$, останні одержують із газів селективними розчинниками (вода під тиском, рідкий аміак, метиловий спирт й ін.).

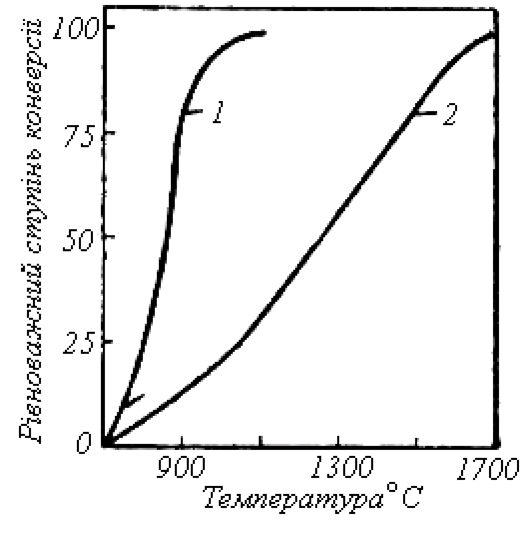



Рис. 6.1 Температурна залежність рівноважного ступеня конверсії вуглеводів при 0,1 МПа

Ацетилен (етин) $C_2H_2$ – це безбарвний газ, що володіє слабким ефірним запахом, з температурою кипіння – 83,8 °С, температурою плавлення −80,8 °С и щільністю 1,09 кг/м$^3$. Критична температура ацетилену 35,5 °С.

При нагріванні до 500 °С і при стиску вище $2{\cdot}10^5$ Па ацетилен, навіть у відсутності кисню, розкладається з вибухом. Розкладання ініціюється іскрою й тертям. З повітрям ацетилен утворює вибухові суміші. Ацетилен значно краще, ніж інші газоподібні вуглеводні, розчині у воді. Розчинність ацетилену в різних розчинниках має велике значення для його виділення із сумішей з іншими газами, а також при зберіганні в балонах у вигляді розчину в ацетоні.

Ацетилен є ендотермічним поєднанням, тому при згоранні його в кисні виділяється велика кількість тепла й розвивається висока температура, що досягає 3150 °С. Це обумовило його використання для зварювання й різання металів, що витрачається до 30% його виробництва. Внаслідок високої вибухонебезпечності ацетилен зберігається й транспортується в балонах, заповнених деревневим вугіллям або в розчині ацетону під тиском 1,5 – 2,5 Па.

Основна маса ацетилену використовується як сировина в різних виробництвах ООС для одержання багатьох продуктів. Це порозумівається високою реакційною здатністю ацетилену, у молекулі якого втримується два активних фрагменти: потрійний зв'язок –С=С– і рухливий "ацетиленовий" атом водню =С–Н. Відповідно до цього реакції ацетилену можуть бути зведені до таких типів:

– реакції вінілювання, тобто реакції введення вінільної групи;

– $CH_2$ =CH– у з'єднання, що мають рухливий атомом водню;

– реакції за участю "ацетиленового" атома водню.

Методом вінілювання одержують вінілхлорид, акрилонітрил, ацетальдегід, вінілацетат й інші сполуки. По реакціям другого типу можуть бути отримані гомологи ацетилену, різноманітні продукти приєднання альдегідів і кетонів.

Через те що ацетилен не втримується в природних продуктах, особливого значення набувають синтетичні методи його одержання. Вперше ацетилен був отриманий розкладанням карбіду кальцію водою в 1862 м Ф. Велером. Після відкриття А. Муассаном методу синтезу карбіду кальцію з вугілля карбідний метод виробництва ацетилену став одним з основних промислових методів, що зберіг своє значення до т.ч.

Виробництво ацетилену розкладанням карбіду кальцію здійснюють в ацетиленових генераторах мокрим і сухим способами по рівнянню реакції

$$CaC_2 + 2H_2O = C_2H_2 + Ca(OH)_2 - \Delta H \quad \Delta H = 129{,}9\ кДж$$

З 1 кг технічного карбіду кальцію, що містить домішки коксу, оксиду кальцію й інші речовини, виходить 230 − 280 л ацетилену (це значення називається літражем карбіду). Теоретично з 1 кг чистого $CaC_2$ повинно утворитися 380 л $C_2H_2$.

Основними недоліками карбідного методу одержання ацетилену є висока енергоємність на стадії виробництва карбіду кальцію, багатостадійність процесу й високі капітальні витрати. До переваг методу варто віднести високу концентрацію одержуваного ацетилену й можливість

використання дешевого кам'яного вугілля.

Починаючи з 40 − 50-х років, набуває промислового значення метод виробництва ацетилену піролізом, заснований на його високотемпературній деструкції за схемою:

$$C_nH_{2n+2} \rightarrow n/2C_2H_2 + (n/2+1)H_2.$$

Процес одержання ацетилену з вуглеводородної сировини протікає в одну стадію, менш енергоємний і на 20% економніший карбідного процесу. Однак у цьому методі ацетилен розведений воднем, а це вимагає більш складної системи його виділення із синтезу-газу й очищення.

Процес виробництва з карбіду кальцію складається з двох послідовних стадій: одержання карбіду кальцію і його розкладання водою (гідратація). Реакція утворення карбіду кальцію представляє необоротну ендотермічну реакцію, що протікає у формі розчинення вуглеродистого матеріалу в розплаві суміші оксиду кальцію й карбіду кальцію, що утворився

$$CaO_{расп.} + 3C = CaC_{2расп.} + CO + \Delta H.$$

Реакція протікає з поглинанням великої кількості тепла й починається при температурі 1700 − 1800 °С. У якості вуглеродистих матеріалів для синтезу використовують кокс або антрацит.

Реакція гідратації карбіду кальцію з утворенням ацетилену представляє екзотермічну необоротну гетерогенну реакцію взаємодії карбіду кальцію з водою

$$CaC_2 + 2H_2O = C_2H_2 + Ca(OH)_2 - \Delta H.$$

Швидкість реакції гідратації істотно залежить від дисперсності карбіду кальцію, інтенсивності перемішування й температурного режиму роботи.

### 6.2. Промислове виробництво ацетилену

В залежності від умов, в яких проводиться процес гідратації карбіду кальцію, розрізняють два способи виробництва ацетилену.

1. Мокрий спосіб за принципом "карбід у воду", при якому карбід кальцію подається в реактор, що містить великий обсяг води. У цьому випадку гідроксид кальцію виходить у вигляді суспензії, що містить до 70% води, що ускладнює його транспортування й наступне використання.

2. Сухий спосіб за принципом "вода на карбід", при якому вода подається в реактор, що містить карбід кальцію, тільки в такій кількості, щоб забезпечити повне протікання реакції гідратації, а реакційне тепло виділяється за рахунок випаровування цієї води. У цьому випадку гідроксид кальцію виходить у вигляді твердого порошкоподібного продукту, що містить 5% води.

Газ, отриманий по карбідному методу, досить концентрований (до 99,5%), але містить велику кількість твердих часток і домішки аміаку, сірководню й фосфіну. Для їх видалення отриманий ацетилен промивається водою й слабким розчином гіпохлориту натрію.

Сучасне виробництво ацетилену за карбідним способом є комбінованим виробництвом. У ньому об'єднані виробництва оксиду кальцію випалом

вапняку, одержання карбіду кальцію і його гідратації, а також регенерація використання оксиду вуглецю (2) для обігріву випалювальних печей і машин кальцинації гідроксиду кальцію. Основними апаратами у виробництві ацетилену по карбідному способу є карбідна піч і генератор ацетилену.

При мокрому способі в генераторах, що працюють за принципом "карбід у воду", подрібнений карбід кальцію рівномірно подається в генератор, що містить велику кількість води, за рахунок нагрівання якої й виділяється теплота, що виділяється в ході процесу. Застосовувана за цією схемою апаратура й особливо комунікації для видалення шламу, і циркуляція води дуже громіздкі. Крім того, більші ускладнення викликають транспортування й використання рідкого вапняного молока, що містить до 70% води.

При сухому способі в генераторах, що працюють за принципом "вода на карбід", воду додають тільки в такій кількості, щоб забезпечити протікання реакції й відведення теплоти за рахунок випару надлишку води. У цьому способі карбід кальцію з бункера зі шлюзовим затвором шнеком подається на верхню полицю багатополичного генератора. Необхідна кількість води подається розприскуючим пристроєм у верхню частину апарата.

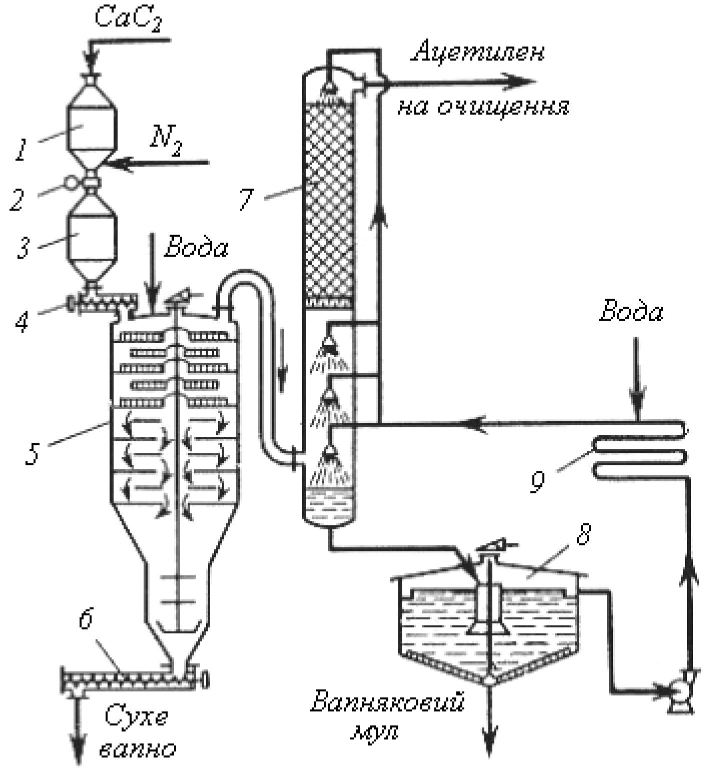



Рис. 6.2. Схема виробництва ацетилену з карбіду кальцію:
*1* − приймальний бункер: *2* − автоматичний затвор; *3* − буферний бункер; *4* − шнек; *5* − ацетиленовий генератор; *6* − шнек для видалення перевалень; *7* − скрубер; *8* − відстійник; *9* − холодильник

Рясно змочений карбід кальцію переміщається гребками по спіралі зверху до низу через отвори, вбудовані в полках поперемінно: у центрі й на периферії (рис. 6.2). Пересуваючись із полиці на полицю, карбід кальцію одночасно перемішується й практично повністю (на 98%) перетворюється в

ацетилен й $Ca(OH)_2$. Гідроксид кальцію у вигляді сухого порошку (пушонка) через конусну частину генератора з мішалкою видаляється шнеком. Ацетилен, що виділився, з парами води при температурі 370 К направляється в скрубер, де охолоджується до 290 – 300 К і звільняється від пилу. Вапняне молоко, що утворилося, з нижньої частини скрубера безупинно видаляється у відстійник.

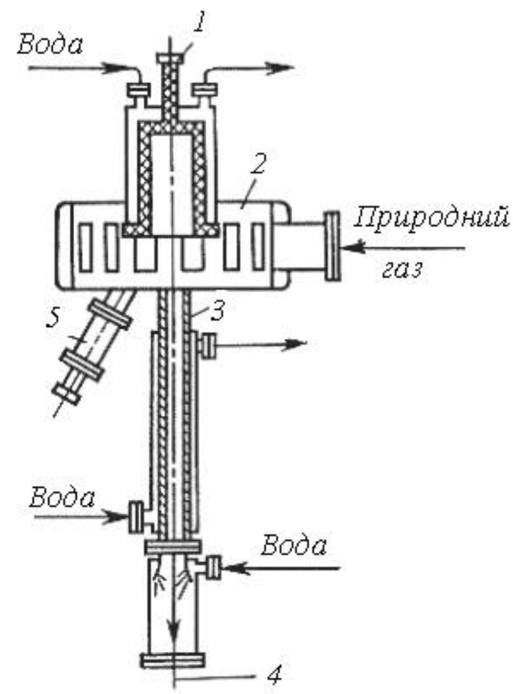



Рис. 6.3. Електродугова піч для крекінгу вуглеводнів:
*1* – катод; *2* – реакційна камера; *3* – заземляючий анод; *4* – відведення газів крекингу; *5* – пусковий електрод

Очищення газу від домішок $PH_3$, $NH_3$, $H_2S$ забезпечується промиванням водяним розчином гіпохлориту з добавкою активного хлору. Потім газ сушиться й направляється на подальшу переробку. Витрата електроенергії 10 – 11 кВт·год на 1 кг ацетилену.

Розроблені також ефективні промислові способи одержання ацетилену з вуглеводнів. Ацетилен з парафінів утвориться за наступними зворотними ендотермічним реакціям:

$2CH_4 \leftrightarrow C_2H_2 + H_2$, $\Delta H = 376$ кДж (а)

$C_2H_6 \leftrightarrow C_2H_2 + 2H_2$, $\Delta H = 311$ кДж (б)

$C_3H_8 \leftrightarrow C_2H_2 + CH_4 + H_2$, $\Delta H = 255$ кДж (в)

$CH_4 \leftrightarrow C + 2H_2$, $\Delta H = 88$ кДж (г)

Реакція (г) є побічною.

Рівновага реакцій при збільшенні температури зміщається убік утворення ацетилену. Високий ступінь рівноважної конверсії для метану досягається при Т > 1670 К, для етану −1170 К. Але при температурах > 1680 К ацетилен і вуглеводні стають нестійкими й розкладаються на сажу й водень.

Реакція перетворення метану в ацетилен при прийнятих у виробництві температурах 1670 − 1770 К іде швидше реакції розпаду ацетилену на елементи, тому продукти реакції швидко охолоджують, що дозволяє попередити розкладання ацетилену. Із цією ж метою застосовують високі об'ємні швидкості газу, при яких сировина повинна перебувати в реакційній зоні тільки тисячні частки секунди.

По способу підведення теплоти для здійснення екзотермічної реакції утворення ацетилену розрізняють наступні методи проведення процесу: 1) електрокрекінг газоподібних вуглеводнів або рідких продуктів; 2) гомогенний піроліз; 3) термоокислювальний піроліз.

**Електрокрекінг** проводиться за допомогою вольтової дуги в електродугових печах постійного струму (рис. 6.3). Вихідна газова суміш із великою швидкістю (більше 100 м/с) входить у вихрову камеру. Газовий потік як би втягує дугу в кільцевий простір анода, де й відбувається піроліз. Анод (вузька труба) охолоджується водою. Гази, що пропускають по аноду з великою швидкістю, наприкінці труби мають температуру 876 К. Безпосереднім вприскуванням води забезпечується їх швидке охолодження до 420 К ("загартування"). Для "запалювання" дуги при пуску печі застосовують пусковий електрод. Витрата електроенергії 10 кВт/год на 1 кг ацетилену. Конверсія метану за один пропуск через електродугову піч становить 40 − 50 %. Вміст ацетилену в газі до 14%.

**Гомогенний піроліз** полягає в розкладанні сировини в потоці гарячих топкових газів. Реактор складається з топки, змішувача, реакційної камери й "гартівного пристрою". У топку подають горючий газ і кисень. При згоранні розвивається температура близько 2200 К. Тоді в змішувач уводять вихідну сировину й у реакційній камері при часі контакту ~ 0,001 с здійснюють піроліз. У реакційні гази вприскують водний конденсат.

**В термоокислювальному піролізі** (крекінгу) необхідна теплота отримується за рахунок спалювання частини метану

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O, \quad \Delta H = -802 \text{ кДж}$$

Основні реакції термоокислювального крекінгу

$$2CH_4 \leftrightarrow C_2H_2 + 3H_2, \Delta H = 376 \text{ кДж}$$

$$CH_4 + 0{,}5O_2 \leftrightarrow CO + 2H_2, \Delta P = -32 \text{ кДж}$$

В реакторі (рис. 6.4) підтримується температура близько 1720°С.

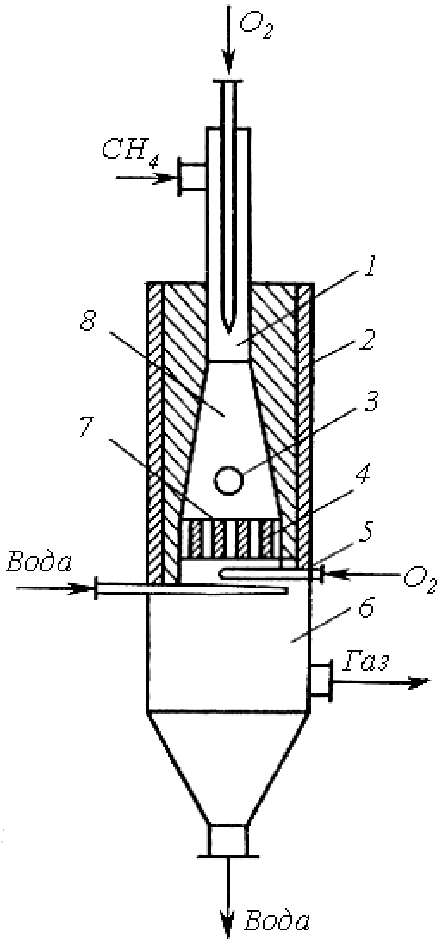



Рис. 6.4. Реактор окисного піролізу метану в ацетилен:
*1* − змішувальна камера; *2* − корпус; *3* − запобіжна мембрана; *4* − камера горіння; *5* − форсунка; *6* − нижня камера; *7* − горілочна плита; *8* – дифузор

Співвідношення початкових обсягів $CH_4$ и $O_2$ повинне становити 100:(60 – 65), що перебуває поза межами вибуховності цих сумішей. Обидва гази попередньо підігріваються до 670 – 870 К і потім з великою швидкістю подаються в реакційний канал, де перебувають приблизно 0,003 – 0,006 с.

При нормальному режимі окисного піролізу на горіння витрачається 55% метану, на утворення ацетилену 25 − 30% $CH_4$, на утворення сажі – 4% $CH_4$. Ступінь перетворення метану ~ 90%.

Основними недоліками карбідного методу одержання ацетилену є велика витрата електроенергії при виробництві карбіду кальцію й значна кількість споживаної сировини (вапняку й коксу), що переробляється в декілька стадій. У той же час при карбідному способі виходить концентрований ацетилен, очищення якого від невеликих домішок не викликає ускладнень.

При методах термічного розщеплення вуглеводнів використовується менша кількість сировини, що перетворюється в ацетилен в одну стадію, але ацетилен виходить розведеним і потрібна складна система його очищення й концентрування. Необхідно відзначити, що карбідний спосіб дає близько

70% світового виробництва ацетилену.

Існують наступні основні методи первинної переробки ацетилену.

Гідратація:

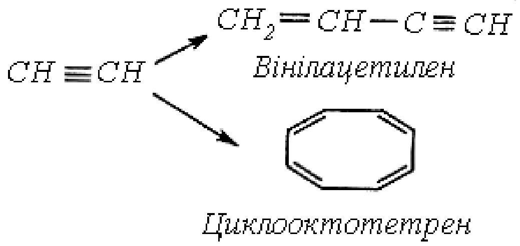
а) з отриманням ацетальдегіду и оцтової кислоти (каталізатор ($HgSO_4$))

$$CH \equiv CH \xrightarrow{+H_3O} CH_3 - CHO \xrightarrow{+O_2} CH_3COOH$$

б) з одержанням ацетону

$$2CH \equiv CH + 3H_2O \rightarrow CH_3COCH_3 + CO_2 + 2H_2$$

**Полімеризація** у лінійні й циклічні речовини дали одержання мономерів синтетичного каучуку й волокон




**Хлорування з** одержанням розчинників і мономерів:

$$CH \equiv CH \begin{cases} \xrightarrow{+2Cl_2} CHCl2 - CHCl_2^- \xrightarrow{-HCl} CHCl = CCl_2 \\ \xrightarrow{+HCl} CH_2 = CHCl \end{cases}$$

**Вінілювання ацетиленом** різних речовин з одержанням мономерів

**Етилювання**

$$CH \equiv CH \xrightarrow{+2HCHO} HOCH_2 - C \equiv C - CH_2OH$$

Розглянемо один з найважливіших промислових синтезів на основі ацетилену: виробництво ацетальдегіду. Ацетальдегід застосовується для одержання оцтової кислоти, оцтового ангідриду, акрилонітрилу, ефірів акрилової кислоти, пентаеритриту, бутандіолу – 1,3, *n*–бутилового спирту, гомологів піридину і інших продуктів.

У промисловості використають два методи одержання ацетальдегіду з ацетилену − гідратація в рідкій фазі в присутності сульфату двовалентної ртуті (реакція Кучерова) і парофазна гідратація на фосфатних каталізаторах.

Реакція гідратації ацетилену сильно екзотермічна

$$CH \equiv CH + H_2O \rightarrow CH_3CHO, \Delta P = -150 \text{ кДж}$$

Реакція прискорюється з підвищенням температури й концентрації сірчаної кислоти, однак прискорюються й побічні реакції:

$$2CH_3 - CHO \xrightarrow{H^+} CH_3 - \underset{\substack{| \\ OH}}{CH} - CH_2 - CHO \xrightarrow[-H_2O]{H^+} CH_3 - CH =$$

$$= CH - CHO \rightarrow \text{смоли}$$

Каталізатор може дезактивуватися внаслідок того, що ацетальдегід відновлює двовалентну ртуть спочатку в одновалентну, а потім у металеву, окислюючись до оцтової кислоти. Дезактивацію каталізатора прискорюють також домішки, що втримуються в ацетилені, одержуваному карбідним

способом ($H_2S$, $PH_3$, $AsH_3$, $NH_3$).

Для запобігання цього явища ацетальдегід, що утвориться, віддувають з реакційного обсягу ацетиленом, що подається в деякому надлишку.

Крім того, ацетилен ретельно очищають від домішок й у реакційну зону вводять окислювачі (солі тривалентного заліза), що регенерують активну форму каталізатора:

$$Fe^{3+} + Hg^{+} \rightarrow Fe^{2+} + Hg^{2+}$$

Рідкофазна гідратація ацетилену проводиться при 348 – 368 К (при цих умовах реакція практично необоротна) у присутності 10 – 20% $H_2SO_4$ и 0,5 – 1% ртутного каталізатора. Каталізаторна рідина містить близько 40 г/л оксидів заліза.

Технологічна схема гідратації наведена на рис. 6.5. Реактор у вигляді колони з розширенням у верхній частині, що призначено для вловлювання бризків і служить місцем для утворення піни, виготовляється з феросиліцію або нержавіючої сталі.

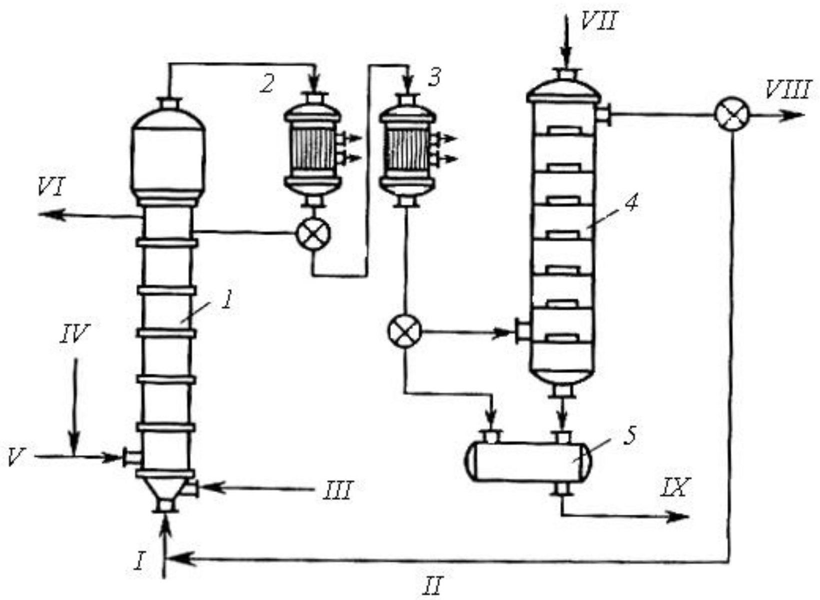



Рис. 6.5. Схема одержання ацетальдегіду гідратацією ацетилену в рідкій фазі:
*1* – барботажний гідратор; *2* – трубчасті холодильники; *4* – барботажна колона; *5* – збірник ацетальдегіду; *I* – свіжий ацетилен; *II* – оборотний ацетилен; *III* – пара; *IV* – ртуть; *V* – каталізатор з регенерації; *VI* – каталізатор на генерацію; *VII* – вода; *VIII* – газ, що відходить, на очищення; *IX* – ацетальдегід на ректифікацію

Рух фаз відбувається на полках за схемою перехресного струму. Гідродинамічна структура потоку на кожній полиці наближається до режиму повного змішання. Однак внаслідок значного числа полиць процес можна розраховувати по моделі витиснення при противоточному русі фаз. Гази, що виходять з верхньої частини гідрататора й утримуючий ацетальдегід, непрореагований ацетилен, водяні пари й інші домішки, надходять у холодильники, у яких конденсуються пари води й ацетальдегід. Гази, що не

сконденсувалися, подаються в абсорбер, де ацетальдегід витягається охолодженою водою (Т = 280 К), а непрореагований ацетилен знову повертається в процес. Для того щоб азот і двоокис вуглецю надмірно не накопичувалися в циркуляційному газі, близько 10% газу безупинно відбираються на очищення. Вихід ацетальдегіду становить 90 – 95%.

Складність роботи з токсичною ртуттю в корозійному середовищі обумовили пошуки нертутних каталізаторів. Найбільш високу активність виявив кадмій-кальцій-фосфатний каталізатор, використовуваний у розробленому в СРСР промисловому процесі гідратації ацетилену.

Процес проводиться при 610 – 620 К. Внаслідок поступового нагромадження на поверхні каталізатора смолистих речовин й вуглистих відкладень і падіння його активності температуру до кінця циклу контактування, що триває 70 – 100 годин, збільшують до 670 – 680 К. Регенерацію здійснюють сумішшю повітря й водяної пари при 670 – 700 К. Первісна активність відновлюється повністю. Загальна тривалість служби каталізатора біля 2500 годин. Ступінь перетворення ацетилену 45 – 50%. Вихід (молярні частки) альдегіду на перетворений ацетилен 88 – 90%. Побічними продуктами є ацетон, етилацетат, кротоновий альдегід, етиловий спирт, масляний альдегід, діацетил, метилвінілкетон.

У промисловості для гідратації ацетилену використовують реактор поличного типу. Суміш ацетилену й водяної пари, уводиться у верхню частину апарата й послідовно проходить через всі шари каталізатора. Температура регулюється вприскуванням води в міжполичний простір. Ацетилен, що не прореагував повертається на синтез, причому 15 – 20% відводяться на очищення від $CO$, $CO_2$, $CH_4$, $H_2$ і інших домішок. Продукти, що виходять із реактора, конденсують і відганяють від води, після чого піддають ректифікації. У результаті одержують 99,5%-й ацетальдегід й 85%-й кротоновий альдегід.

Необхідно відзначити, що процес гідратації ацетилену поступово витісняється методами, що базуються на більш дешевій сировині − етилені.

## ТЕМА 7. ВИРОБНИЦТВО СПИРТІВ

### 7.1. Види та класифікація спиртів

Метиловий спирт (метанол) $CH_3OH$ – токсична рідина щільністю 796 кг/м$^3$, що змішується з водою в будь−яких відносинах, температура кипіння 64,7 °С, температура плавління – 95 °С.

До 1934 р. у СРСР метанол одержували сухою перегонкою деревини (деревний спирт). У наш час основним методом одержання метанолу є синтез його з окису вуглецю й водню, що протікає в присутності каталізатора при температурі 230−420 °С и тиску 20–32 МПа

$$CO+2H_4 \leftrightarrow CH_3OH+110{,}8\text{ кДж}.$$

На практиці застосовують цинкхромовий каталізатор, що одержують спільним осадженням окислів цинку й хрому на носії при співвідношенні

$ZnO:Cr_2O_3$ = 2:1 і випускають у вигляді пігулок.

Утворення метанолу йде з виділенням тепла й зменшенням об'єму, тому для збільшення виходу метанолу процес варто вести при високому тиску й низькій температурі. Крім того, на рівноважний вихід метанолу сильно впливає склад газу, тобто співвідношення $H_2$:CO (рис. 7.1. и 7.2).

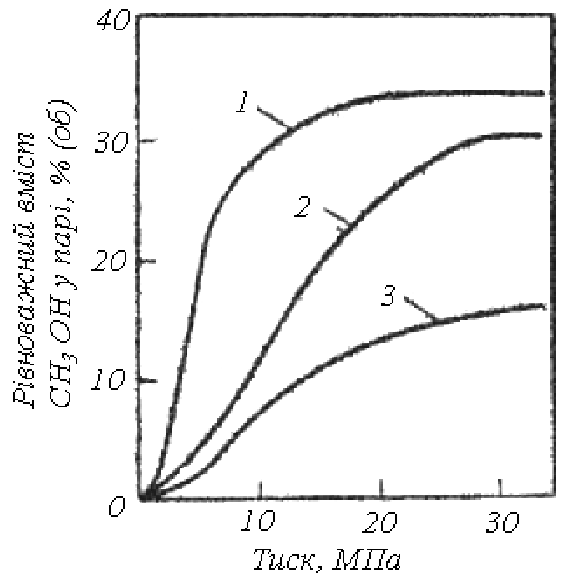



Рис. 7.1. Залежність рівноважного вмісту $CH_4OH$ у газовій суміші від тиску й температури ($H_4$:CO=4:1): *1* – при 240°С; *2* – при 340°С; *3* – при 400 °С

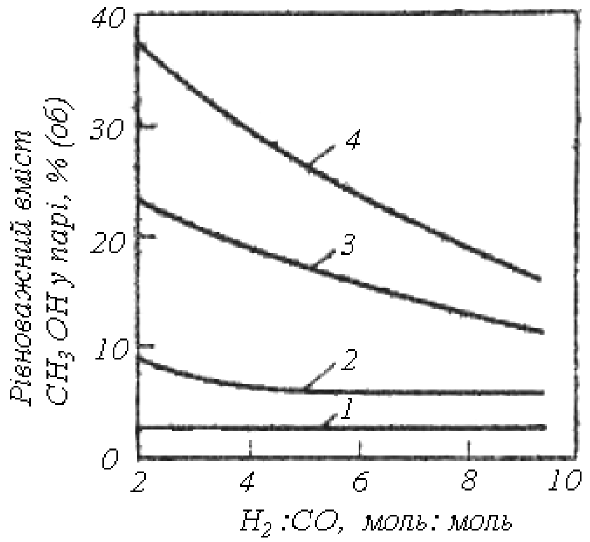



Рис. 7.2 Залежність рівноважного вмісту метанолу в газовій суміші від мольного співвідношенні $H_2$:CO при різному тиску: *1* – при 29,4 МПа; *2* – при 19,6 МПа; *3* – при 9,8 МПа; *4* – при 4,9 МПа

З рисунків видно, що при підвищенні температури рівноважна концентрація метанолу знижується й для її збільшення необхідно підвищити тиск. Однак з ростом співвідношення $H_2$:CO і з підвищенням тиску різко знижується рівноважна концентрація $CH_3OH$, тому для досягнення максимально можливого виходу метанолу підтримують оптимальні умови процесу.

Найчастіше процес одержання метанолу ведуть при тиску від 20 до 35 МПа, температурі 370 – 420 °С і об'ємній швидкості 10000 – 35000 год$^{-1}$. Вихід метанолу в цих умовах становить 10 − 20% при часі контакту газу з каталізатором 10 – 40 с.

На рис. 7.3 показана схема синтезу метилового спирту. Суміш $H_2$ и CO в співвідношенні 4:1 (застосовують й інші співвідношення) стискується в компресорі до 25 МПа, змішується в змішувачі 2 з циркуляційним газом, який непрореагував, що поступає через нагнітаючий компресор 9, і потім надходить у фільтр 3, де очищається від масла; потім у теплообміннику 4 де суміш нагрівається до 200 °С і направляється в колону синтезу метанолу 5. По виходу з неї суміш надходить у міжтрубний простір теплообмінника 4, охолоджується, нагріваючи газову суміш, що надходить на синтез. Така

організація процесу, дозволяє вести процес автотермічно.

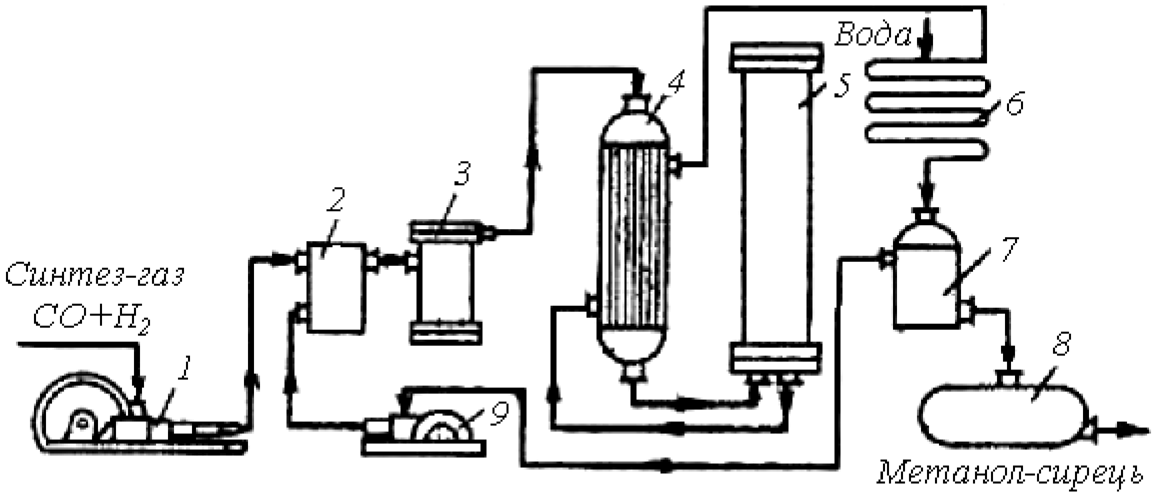



Рис. 7.3. Схема синтезу метилового спирту:
*1* – компресор; *2* – змішувач; *3* – фільтр; *4* – теплообмінник; *5* – колона синтезу; *6* – холодильник-конденсатор; *7* – сепаратор; *8* – збірник;
*9* – циркуляційний компресор

З теплообмінника *4* газова суміш, що містить пари метанолу, надходить у водяний холодильник *6*, а потім у сепаратор *7*, де рідкий метанол відокремлюється від газу, який не приймав участі в реакції; останній повертається циркуляційним компресором *9* у змішувач *2*. Метиловий спирт-сирець із сепаратора зливається в збірник *8* і направляється на ректифікацію для очищення від різних органічних речовин. Метанол-сирець має приблизно наступний склад (в %):

Метанол ………………….......93 – 95
Діметиловий ефір………………1
Вода …………………………..3 – 5
Вищі спирти ……………........0,4 – 1

Після ректифікації спирту-сирцю вихід чистого метанолу становить 84 − 87 %. На 1 т метанолу витрачається близько 700 м$^3$ окису вуглецю й 1400 − 2000 м$^3$ водню.

Чистий метанол використовується для одержання формальдегіду (близько 50%), метилгалогенідів, метилових ефірів, діметилтерефталату, метилметакрилату й інших продуктів, а також як рідке паливо, розчинник й екстрагент (близько 10 %).

### 7.2. Технологічні схеми виробництва метанолу

Технологічний процес одержання метанолу з оксиду вуглецю й водню включає ряд операцій, обов'язкових для будь-якої технологічної схеми синтезу. Газ попередньо очищається від карбонілу заліза, сірчаних сполук, підігрівається до температури початку реакції й надходить у реактор синтезу метанолу. По виходу із зони каталізу з газів виділяється метанол, що утворився, що досягається охолодженням суміші, що потім стискується до

тиску синтезу й повертається в процес. Функціональна схема виробництва метанолу наведена на рис. 7.4.

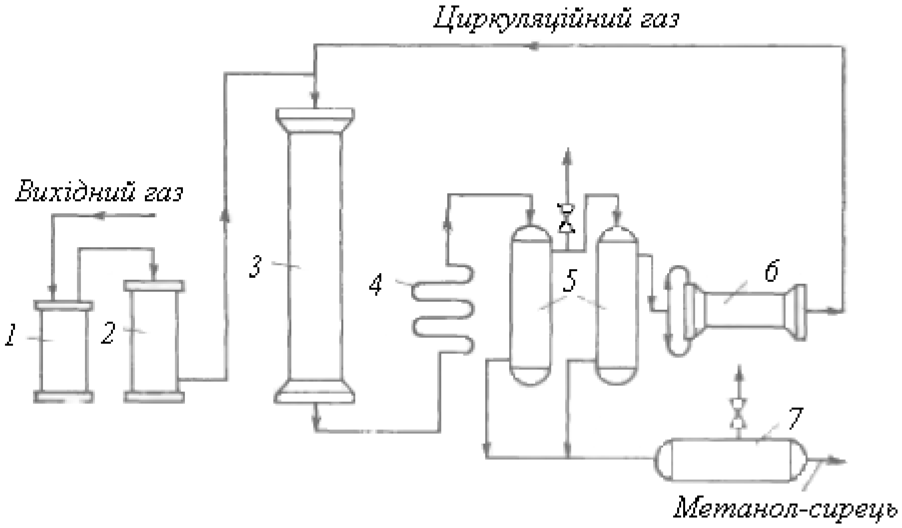



Рис. 7.4. Схема агрегату синтезу зі сполученою насадкою колони:
*1, 2* – фільтри (масляний і вугільний); *3* – колона синтезу; *4* – холодильник конденсатор; *5* – сепаратори; *6* – компресор; *7* – збірник

Технологічні схеми розрізняються апаратурним оформленням головним чином стадії синтезу, що включає основний апарат колону синтезу й теплообмінник. На рис. 7.5 представлена схема агрегату синтезу високого тиску з так названою сполученою насадкою колони. Стислий до 32 МПа синтез-газ проходить очищення в масляному фільтрі *1* й у вугільному фільтрі *2*, після чого змішується з циркуляційним газом. Змішаний газ, пройшовши кільцевий зазор між каталізаторною коробкою й корпусом колони *3*, надходить у міжтрубний простір теплообмінника, розташованого в нижній частині колони (рис. 7.6). У теплообміннику газ нагрівається до 330−340 °С і по центральній трубі, в якій розміщений електропідігрівач, надходить у верхню частину колони й проходить послідовно п'ять шарів каталізатора. Після кожного шару каталізатора, крім останнього, у колону вводиться певна кількість холодного циркуляційного газу для підтримки необхідної температури. Після п'ятого шару каталізатора газ направляється в теплообмінник, де охолоджується з 300 − 385 до 130 °С, а потім у холодильник-конденсатор типу "труба в трубі" *4* (рис. 7.5). Тут газ охолоджується до 30 − 35 °С і продукти синтезу конденсуються. Метанол-сирець відокремлюють у сепараторі *5*, направляють у збірник *7* і виводять на ректифікацію. Газ проходить другий сепаратор *5* для виділення крапель метанолу, компримирується до тиску синтезу турбоциркуляційним компресором *6* і повертається на синтез. Продувні гази виводять перед компресором і разом з танковими газами використовують як паливо.

Розміщення теплообмінника усередині корпуса колони значно знижує тепло втрати в навколишнє середовище, що поліпшує умови автотермічної роботи агрегату, виключає наявність гарячих трубопроводів, тобто робить

експлуатацію більш безпечною й знижує загальні капіталовкладення. Крім того, за рахунок скорочення довжини трубопроводів знижується опір системи, що дозволяє використати турбоциркуляційні компресори замість поршневих.

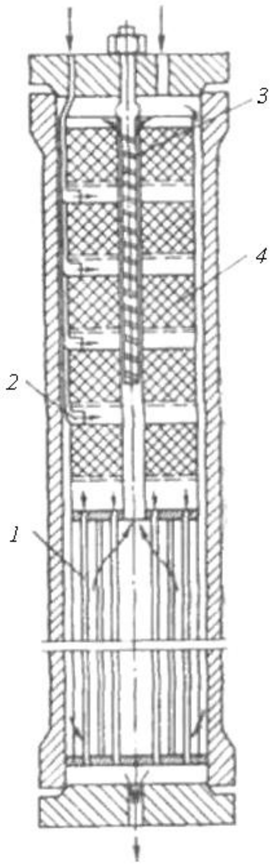



Рис. 7.5. Колона синтезу метанолу:
*1* – теплообмінник; *2* – холодний байпас; *3* – електропідігрівач; *4* – каталізатор

Процес виробництва метанолу при низькому тиску включає практично ті ж стадії, але має деякі особливості. На рис. 7.7 наведена схема агрегату синтезу метанолу при 5 МПа із природного газу потужністю 300 тис. т/рік.

Природний газ стискується турбокомпресором *1* до тиску 3 МПа, підігрівається в підігрівнику *2* за рахунок спалювання в міжтрубному просторі природного газу й направляється на сіркоочистку в апарати *3* й *4*, де послідовно здійснюється каталітичне гідрування органічних сполук сірки й поглинання сірководню адсорбентом на основі оксиду цинку. Після цього газ змішується з водяною парою й двоокисом вуглецю в співвідношенні $CH_4:H_2O:CO_2$ 1:3,3:0,24.

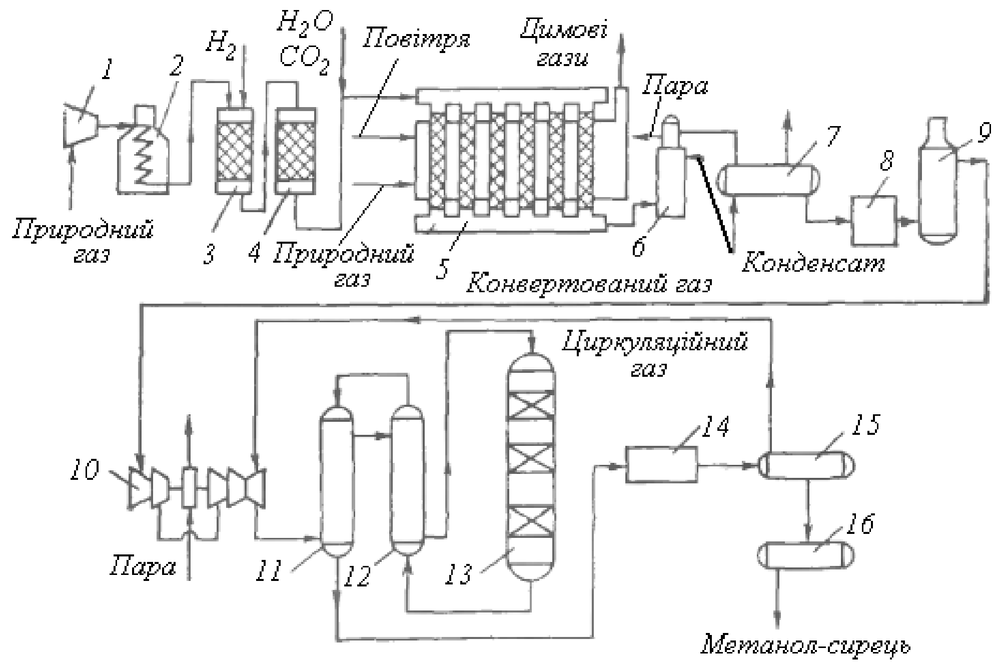



Рис. 7.6 Схема виробництва метанолу при тиску 5 МПа
*1, 10* – турбокомпресори; *2* – підігрівач природного газу *3* – реактор гідрування сірчаних сполук; *4* – адсорбер; *5* – трубчастий конвертор; *6* – котел утилізатор; *7, 11, 12* – теплообмінники *8, 14* – холодильники конденсатори; *9, 15* – сепаратори; *13* – колона синтезу; *16* – збірник

Суміш направляють у трубчастий конвертор *5*, де на нікелевому каталізаторі відбувається паровуглекислотна конверсії при 850 − 870 °С. Теплоту, необхідну для конверсії, одержують у результаті спалювання природного газу в спеціальних пальниках. Конвертований газ надходить у котел-утилізатор *6*, де охолоджується до 280 − 290 °С. Потім теплоту газу використовують у теплообміннику *7* для підігріву живильної води, що направляється в котел-утилізатор. Пройшовши повітряний холодильник 8 і сепаратор *9,* газ охолоджується до 35 − 40 °С. Охолоджений конвертований газ стискають до 5 МПа в компресорі *10*, змішують із циркуляційним газом і подають у теплообмінники *11, 12*, де він нагрівається до 220 − 230 °С. Нагріта газова суміш надходить у колону синтезу *13*, температурний режим в якій регулюють за допомогою холодних байпасів. Теплоту реакційної суміші використовують у теплообмінниках *11, 12* для підігріву в колону газу. Далі газова суміш охолоджується в холодильнику-конденсаторі *14*, метанол-сирець що сконденсувався відокремлюється в сепараторі *15* і надходить у збірник *16*. Циркуляційний газ повертають на синтез, продувні й танкові гази передають на спалювання в трубчасту піч.

Внаслідок зниження температури синтезу при низькому тиску процес здійснюється в умовах, близьких до рівноваги, що дозволяє збільшити продуктивність агрегату.

На рис. 7.8 зображено реактор для синтезу при низькому тиску.

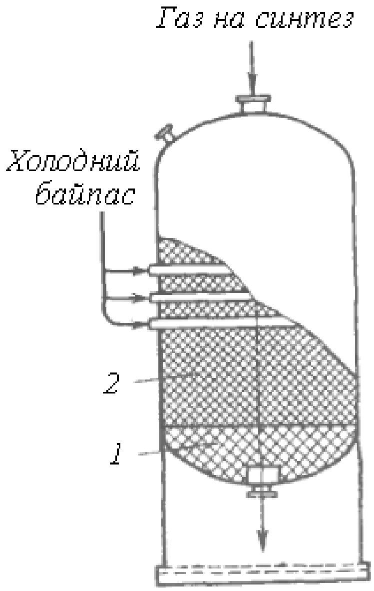



Рис. 7.7. Колона синтезу метанолу при низькому тиску:
*1* – фарфорові шари; *2* – каталізатор

Конструкція й виготовлення реакторів для проведення процесу при низькому тиску простіше завдяки більш м'яким умовам синтезу. При цьому застосовують реактори як шахтні, так і трубчасті. У реакторах для синтезу при низькому тиску особливу увагу приділяють теплозйому, тому що мідьвміщуючі каталізатори в порівнянні із цинк-хромовими значно більш чутливі до коливань температури. У шахтних реакторах температурний режим регулюють за допомогою байпасів, холодний газ вводять через спеціальні розподільні пристрої. У трубчастих реакторах каталізатор перебуває в трубках, охолоджуваних киплячою водою. Температуру каталізатора підтримують постійною по всій довжині реактора за допомогою регуляторів тиску, причому перегріви каталізатора практично виключені. Вивантаження відпрацьованого каталізатора протікає теж досить просто шляхом зняття колосникових ґрат. Діаметр реакторів досягає 6 м при довжині 8 – 16 м.

### 7.3. Нові напрямки в розвитку виробництва метанолу

В останні роки області використання метанолу надзвичайно розширилися. Безупинно росте число продуктів, для одержання яких як сировина використається метанол. Виробництво формаліну, карбамідних смол, оцтової кислоти, синтетичних каучуків, хімічних засобів захисту рослин, полівінілового спирту й ацеталей, антифризів, денатуруючих домішок − ось далеко не повний перелік областей використання метанолу. Значно виросла зацікавленість до метанолу як важливої й економічної ефективної сировини для одержання водню й синтезу-газу, які широко застосовують у металургії, у виробництві аміаку. у процесі видалення сірки з нафтопродуктів. Істотно розширюється використання метанолу для одержання оцтової кислоти, для очищення стічних вод від шкідливих сполук

азоту, для виробництва кормового білка. Останнім часом припускають, що метанол знайде широке застосування як джерело енергії, газового палива для теплових електростанцій, моторного палива і як компонент автомобільних бензинів. Завдяки добавці метанолу поліпшуються антидетонаційні властивості бензину, підвищується ККД двигуна й зменшується вміст шкідливих речовин у вихлопних газах.

Розширення сфери застосування метанолу вимагає енергійних заходів по вдосконалюванню його виробництва. Можна виділити кілька основних напрямків, по яких намічено здійснювати технічне вдосконалювання процесу. Це укрупнення потужності одиничного обладнання, використання безконверсійної переробки синтезу-газу, комбінування синтезу метанолу з виробництвом інших продуктів азотної промисловості, застосування відцентрових компресорів. Надійність роботи відцентрових компресорів, як найбільш складного й відповідального машинного обладнання технологічної лінії, є в той же час критерієм надійності й стабільності роботи агрегату синтезу в цілому.

**Охорона навколишнього середовища у виробництві метанолу**

Газові викиди у виробництві метанолу ділять на дві категорії: постійні й періодичні. До постійного відносяться гази, що відходять, і пари, що виділяються з метанолу-сирцю на стадії дистиляції, а також продувні гази з ємностей. Основною категорією викидів в атмосферу є періодичні, які виникають при зупинках агрегатів, окремих машин, апаратів, вузлів технологічної лінії. Із зупинених систем викидаються при продувці гази, що залишилися в них, і пари. Основним напрямком зменшення періодичних викидів газів у навколишній повітряний басейн є підвищення надійності всіх вузлів системи, зниження кількості зупинок і пусків агрегатів до мінімуму, подовження пробігів між ремонтами.

Джерелом забруднення біосфери у виробництві метанолу є стічні води. У них утримується до 0,3 % метанолу й інших киснево-вміщуючих сполук вуглецю. В основному це води від промивання шламів й ємностей разом з відходами зі стадії очищення метанолу. Практично повне очищення стічних вод досягається тільки при їх біологічній обробці. Біологічне окислювання проводять в аеротенках з активним мулом. Гранично припустима концентрація метанолу в стічних водах, що надходять на біохімічне очищення, до 200 мг/л. Як правило, до надходження на біологічні очисні спорудження стічні води виробництва метанолу багаторазово розбавляються стічними водами інших виробництв і господарчо-побутовими водами.

**Ректифікація метанолу-сирцю**

Продукт, отриманий у процесі синтезу, містить, крім метанолу, домішки. Головні з них вода й діметиловий ефір. Хроматографічний аналіз метанолу-сирцю показує наявність 50 органічних кисневовміщуючих сполук. Загальна кількість мікродомішок менш 0,1%, в основному це спирти $C_2$–$C_6$. Однак, ті домішки, вміст яких становить соті й тисячні частки відсотків, визначають якість метанолу-ректифікату: головні з них неграничні сполуки, кетони, карбоніли заліза й сполуки азоту, сірки, відокремити ці домішки від метанолу

важко, тому що більшість речовин має температуру кипіння близьку до температури кипіння метанолу. Тому крім ректифікації, що є основним етапом очищення, застосовують адсорбцію й хімічне очищення.

Метанол-сирець із проміжного складу направляється в колону для відділення діметилового ефіру. Перед колоною сирець підігрівається в теплообміннику й до нього додається розчин гідроокису натрію (0,5% від ваги метанолу). Діметиловий ефір відбирається з верхньої частини колони знеефірування в збірник. Кубовий залишок з колони після охолодження в теплообміннику направляється на 40-у тарілку колони попередньої дистиляції. Перед цією колоною в метанол уводиться паровий конденсат для руйнування азеотропних сумішей, що сприяє відділенню домішок від спирту.

Зверху з колони попередньої дистиляції відбирається фракція, що є відходом виробництва. Метанол, що збирається в кубі цієї колони, проходить теплообмінник і надходить на перманганатне очищення в реактор, постачений мішалкою. Тут метанол обробляється 0,5 − 0,7% розчином перманганату калію. При цьому в метанолі присутні − альдегіди, вторинні спирти. Неграничні й інші органічні домішки окислюються, утворюючі кислоти, які зв'язуються в калійні солі й далі приділяються з марганцевим шламом з реактору розчину передається у відстійник, також оснащений мішалкою. Після відстоювання шлам відокремлюється на фільтр пресі.

Якість метанолу-ректифікату мусить відповідати вимогам ГОСТ 2222–78:

| | |
|---|---|
| Загальний вид | Безкольорова, прозора рідина без нерозчинних домішок |
| Щільність г/кг | 0,791 − 0,792 |
| температурні межі межа кипіння, $^{o}$C | 64,0 − 65,0 |
| 99% продукту переганяється в межах, не більше | 0,8 − 1,0 |
| випробовування з $KMO_4$ (перманганат на проба), вміст % $_{(мас)}$ | 60 − 30 |
| води | 0,05 − 0,08 |
| вільних кислот в перерахунку на мурашкову кислоту | 0,0015 |
| альдегідів і кетонів в перерахунку на ацетон | 0,003 − 0,008 |
| летючих сполук заліза | 0,0001 − 0,0005 |
| аміаку і аміносполук | 0,00001 |
| хлору | 0,0001 |
| сірки | 0,0001 |
| етанолу | 0,01 |

(межі показані для вищого й першого сортів).

Після перманганатного очищення метанол, підігрітий у теплообміннику, надходить на 20-у тарілку колони основної дистиляції. Зверху з колони

відбирається фракція, частина якої після конденсації метанолу направляється на зрошення колони, інша частина передається на перманганатне очищення. З 7-ї й 27-ї тарілок колони виділяється фракція ізобутилового масла. Метанол-ректифікат відбирається з 68-ї тарілки. Кубовий залишок, пройшовши теплообмінник, розбавляється водою й скидається в каналізацію. Перманганатна проба − показник, що характеризує наявність легкоокислювальних домішок, як більше летючих, так і менш летючих, ніж сам метанол. По цьому показнику визначається процес роботи колони ректифікації, тому що ступінь забруднення метанолу-ректифікату легкоокислювальними домішками залежить від якості метанолу-сирцю, режиму роботи колони основної ректифікації й схеми ректифікації.

**7.4. Виробництво етанолу**

Етанол − безбарвна рухлива рідина з характерним заходом, температура кипіння 78,4 °С, температура плавлення − 115,15 °С, щільність 0,794 т/м. Етанол змішується у всіх відносинах з водою, спиртами, гліцерином, і органічними розчинниками. Азеотропна суміш із водою, що містить 95,6% об. етанолу, кипить при постійній температурі 78,1 °С. Тому для одержання безводного етанолу в промисловості використають спеціальні методи його зневоднювання. Температура самозапалювання етанолу 422,8 °С. З повітрям пари його утворюють вибухові суміші. Етанол має наркотичну дію, ГДК етанолу дорівнює 1000 мг/м$^3$. Тривалий вплив етанолу на організм викликає важкі органічні захворювання нервової системи, травного тракту й печінки, серцево-судинної системи.

Етанол є одним з найбільш важливих і великомасштабних продуктів ООС. Він використовується як розчинник у різних галузях промисловості, антисептик, сировина для виробництва синтетичного каучуку, кормових дріжджів, ацетальдегіду й оцтової кислоти й інших органічних продуктів, компонент ракетних палив й антифризу. Значна частина виробленого етанолу витрачається на виготовлення спиртних напоїв, у парфумерній промисловості.

Промислові способи виробництва етанолу, а разом з тим і структура споживаного для цієї мети сировини, безупинно мінялися. На зміну ректифікації (звідси й назва етанолу − винний спирт) прийшли методи, засновані на хімічній переробці сировини.

З кожним роком спирт, одержуваний з харчової сировини, заміняється синтетичним, гідролізним і сульфітним; 1 т етилену дозволяє заощадити 4 т зерна. Синтетичний спирт із етилену в кілька разів дешевше харчового й вимагає менших витрат праці.

Промислові способи виробництва етанолу й, відповідно сорту виробленого продукту діляться на чотири групи:

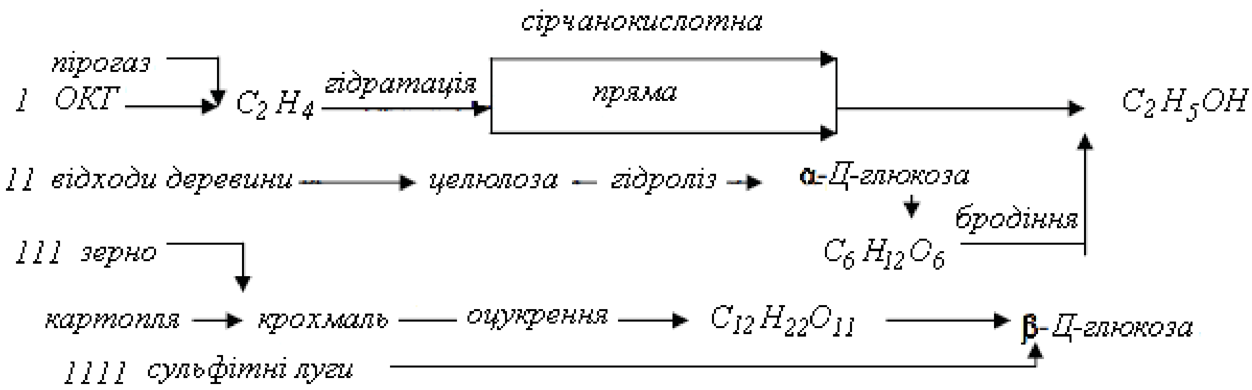
− гідратація етилену (синтетичний Етанол −1);
− гідроліз деревини (гідролізний Етанол −2);
− оцукровування крохмалю (харчовий Етанол −3);
− переробка сульфітних лугів (сульфітний Етанол −3).

Вихід етанолу істотно залежить від виду сировини й становить (у л на 1т сировини): для етилену 740, картоплі 93 − 117, деревини 160 − 200, сульфітних лугів 90 − 110. При використанні як сировини деревини й сульфітних лугів крім етанолу утворюються дріжджі, фурфурол, лігнін і лігносульфонати й гіпс. У всіх варіантах біохімічного методу виділяється $CO_2$.

Гідратація етилену здійснюється двома способами за допомогою сірчаної кислоти (сірчанокислотна гідратація) і безпосередньо взаємодією етилену з водяною парою в присутності твердих каталізаторів (парофазна каталітична гідратація).

Сірчанокислотний спосіб, відкритий А. М. Бутлеровим, одержав промислове здійснення тільки в післявоєнні роки. Він складається з наступних чотирьох стадій: 1) абсорбція етилену сірчаною кислотою з утворенням сірчанокислих ефірів; 2) гідроліз ефірів; 3) виділення спирту і його ректифікація; 4) концентрування сірчаної кислоти.

*Промислові способи виробництва етанолу*




Взаємодія між етиленом і сірчаною кислотою складається із двох етапів: перший − фізичне розчинення в сірчаній кислоті й другий − гомогенна взаємодія обох компонентів (Ж−Ж) з утворенням алкілсульфатів за рівняннями

$$C_2H_4 + H_2SO_4 \leftrightarrow C_2H_5OSO_3H \qquad C_2H_5OSO_3H + C_2H_4 \leftrightarrow (C_2H_5O)_2SO_2$$

Діетилсульфат в умовах процесу може взаємодіяти із сірчаною кислотою, утворюючі етилсульфат

$$(C_2H_5O)_2SO_2 + H_2SO_4 \leftrightarrow 2C_2H_5OSO_3H$$

Етилен поглинається сірчаною кислотою повільніше, ніж інші газоподібні олефіни. У міру утворення етилсірчаної кислоти, у якій етилен розчиняється краще, швидкість поглинання етилену збільшується. Застосовують 97% сірчану кислоту при Т = 65−75 °С, при інтенсивному перемішуванні. У ході другої стадії йде гідроліз етил- і диетилсульфату за рівняннями

$$C_2H_5OSO_3H + H_2O \leftrightarrow C_2H_5OH + H_2SO_4$$

$$(C_2H_5O)_2SO_2 + 2H_2O \leftrightarrow 2C_2H_5OH + H_2SO_4$$

У тому числі все більше поширення одержує більш відомий метод − парофазна каталітична гідратація, здійснювана за циклічною схемою. Процес гідратації − екзотермічна рівноважна реакція

$$C_2H_4 + H_2O \leftrightarrow C_2H_5OH + 45,6\,кДж$$

Як каталізатор використовується фосфорна кислота, нанесена на широкопористі носії − кізельгур, силікагель, алюмосилікат. Головні умови взаємодії газоподібного етилену й водяної пари наступні:

− температура 280 − 290 °С, тиск 70 − 80 атм.;

− концентрація етилену в циркулюючому газі 80 − 85% об., молярне відношення води до етилену 0,6 − 0,75:1 ;

− концентрація фосфорної кислоти на поверхні каталізатора не нижче 83%,

− об'ємна швидкість 1800 – 2500 год$^{-1}$.

При вказаних умовах можливо одержувати водноспиртовий розчин 15 − 16% при конверсії етилену за один прохід 4 − 5%. Корисне використання етилену становить 95%. Інші 5% етилену витрачаються на одержання діетилового ефіру, ацетальдегіду, димерів і полімерів.

Технологічна схема прямої гідратації етилену складається з декількох безупинно протікаючих операцій:

1) готування вихідної парогазової суміші,

2) гідратація етилену,

3) нейтралізація пар продуктів, що утворяться в результаті реакції,

4) рекуперація тепла рециркулюючих потоків,

5) очищення циркулюючого газу. Гідратація етилену проводиться в контактному апараті, що для захисту від корозії викладається червоною міддю.

Етилен, стислий компресором, змішується з водними парами, і вся суміш направляється в теплообмінник і потім у піч, звідки парогазова суміш направляється в гідрататор, який заповнений твердим каталізатором. Необхідну для процесу температуру одержують змішанням етилену з перегрітою парою високого тиску. Суміш, що утворилася в результаті реакції, продуктів, послідовно віддає тепло в теплообміннику, конденсується водяний розчин спирту в ємності й потім остаточно охолоджується в холодильнику. Повне відмивання газів від парів спирту йде в скрубері. Не прореагований етилен після стиску знову направляється у гідрататор, а спирт-сирець піддається ректифікації. На 1 т етилового спирту витрачається 0,685 т етилену, 5,6 кг фосфорної кислоти, 2 кг носія й 16 кг їдкого натру.

*Етиловий спирт* – (етанол) кипить при 78,3°С; суміш $C_2H_5OH$ [30% (об.)] з повітрям вибухонебезпечна; з водою спирт утворює азеотропну суміш, що містить 95,6% $C_2H_5OH$; киплячу при 78,1 °С. Етиловий спирт широко застосовується в харчовій і медичній промисловості, є компонентом рідинного ракетного палива, антифризом і т.д. Особливо широко етанол використовується як напівпродукт органічного синтезу й, зокрема, для одержання складних ефірів, хлороформу, хлораля, ацетальдегіду, оцтової кислоти, бутадієну й інших продуктів. По обсягам виробництва синтетичний

етиловий спирт посідає перше місце серед інших органічних сполук.

Раніше етиловий спирт одержували з харчової сировини − картопляного крохмалю й деяких зернових культур, однак цей спосіб пов'язаний з більшими витратами харчової сировини. Крім того, його одержують гідролізом деревини (гідролізний спирт). У наш час етанол одержують сірчанокислотною і прямою гідратацією етилену.

При сірчанокислотному способі одержання етанолу (рис. 7.8) етилен під тиском 1,5 − 2,5 МПа надходить в абсорбер 1 барботажного типу, зрошуваний 97%-й сірчаною кислотою. Температура в абсорбері 65 − 75 °С. Сірчана кислота в цьому процесі є каталізатором і реагентом.

Етилен взаємодіє з сірчаною кислотою з утворенням моноетилсульфату $C_2H_5OSO_2H$ у діетилсульфату $(C_2H_5O)_2SO_2$

Гази, не поглинені в абсорбері *1*, проходять водяний *2* і лужний *3* скрубери й далі можуть бути використані як паливо.

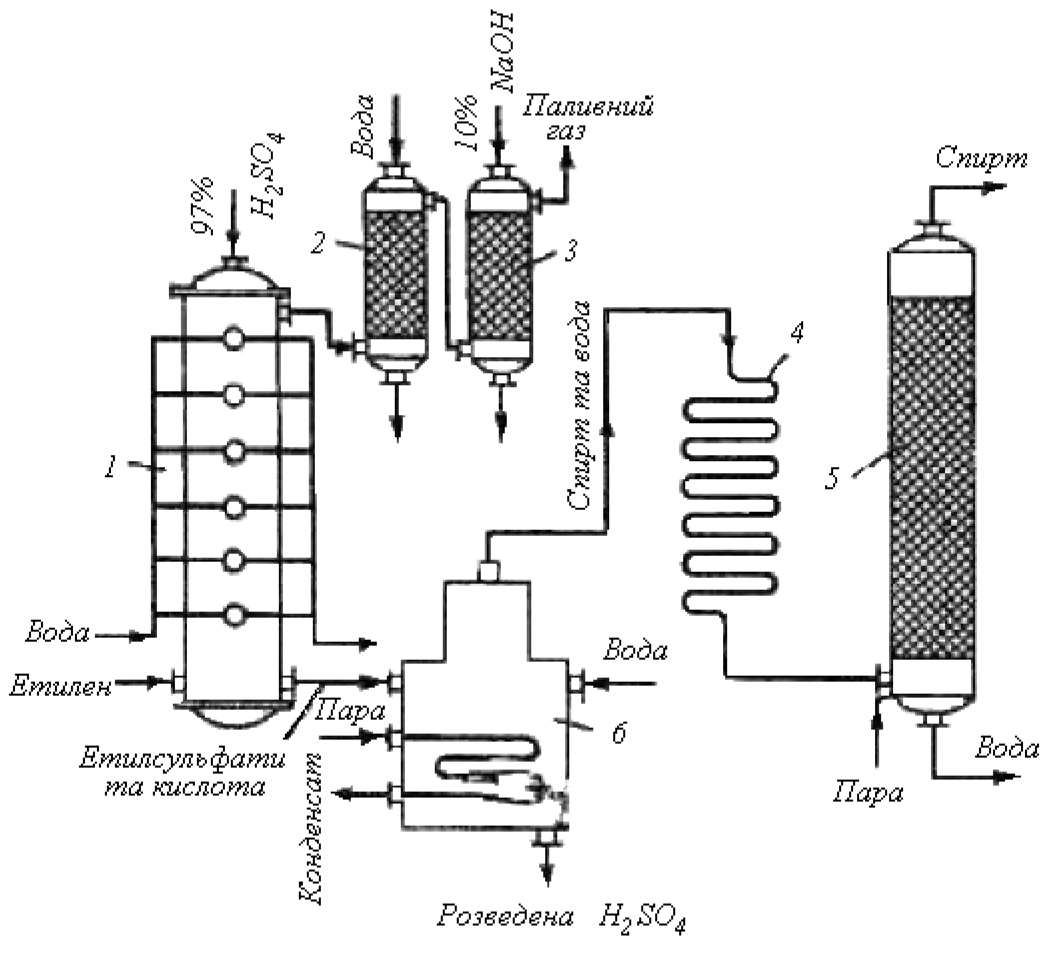



Рис. 7.8. Схема виробництва етилового спирту сірчанокислотною гідратацією етилену:
*1* – тарільчастий абсорбер; *2*, *3* – скрубери; *4* – холодильник; *5* – колона; *6* – гідролізер

Етилсульфати й сірчана кислота з абсорбера *1* надходять у гідролізер *6*, у який подається вода. У гідролізері при тиску 1 МПа й температурі 70 −

90°C відбувається гідроліз етилсульфатів

$$C_2H_4OSO_3H + H_2O \rightarrow C_2H_3OH + H_2SO_4$$

$$(C_2H_3O)_2SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2C_2H_5OH + H_2SO_4$$

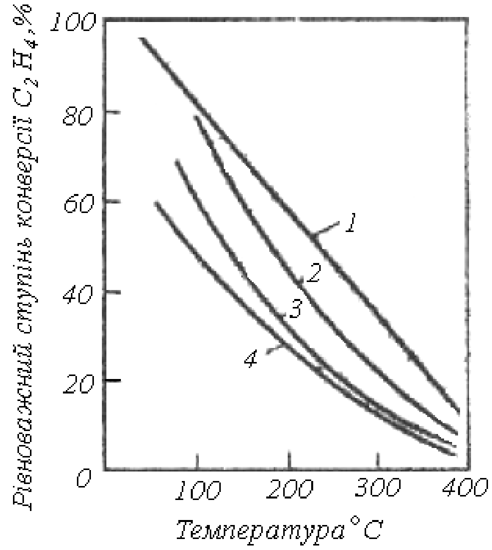



Рис. 7.9. Залежність рівноважної конверсії етилену в спирт
від температури й тиску:
*1* – при 20 МПа; *2* – при 50 МПа: *3* – при 80 МПа; *4* – при 150 МПа

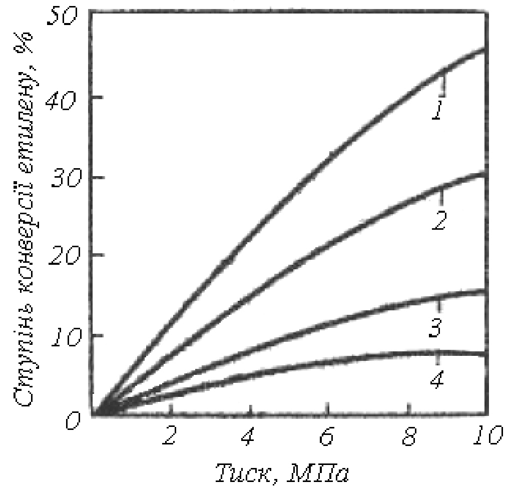



Рис. 7.10. Залежність рівноважного ступеня конверсії етилену в $C_2H_5OH$
від тиску й температури при співвідношенні $H_2O$:$C_2H_4$ = 1:1
*1* – при 200 °C; *2* – при 250 °C; *3* – при 300 °C; *4* – при 350 °C

Пари спирту й води далі проходять холодильник *4*, де вони конденсуються; конденсат надходить у ректифікаційну колону 5 для розгону й очищення від домішок. Розведена кислота (50%) виводиться з гідролизера, направляється на концентрування й знову повертається в процес. При ректифікації концентрація етилового спирту досягає 95 − 96%. За цим способом з 1 т етилену одержують 1,2 т етанолу й близько 100 кг етилового ефіру. Синтез етанолу прямою гідратацією етилену, як правило, проводять у паровій фазі в присутності каталізатора − ортофосфорної кислоти (35 – 40%

$H_2PO_4$,), якою просочують алюмосилікати, силікагель.

Реакція взаємодії етилену з водою оборотна й протікає з виділенням тепла

$$CH_2 = CH_2 + H_2O \Leftrightarrow C_2H_5OH + 46,0\ кДж/моль$$

отже, процес бажано проводити при невисоких температурах. Однак ступінь перетворення етилену в етанол лімітується швидкістю реакції й активністю каталізатора. Вплив температури на ступінь конверсії етилену показано на рис. 7.11.

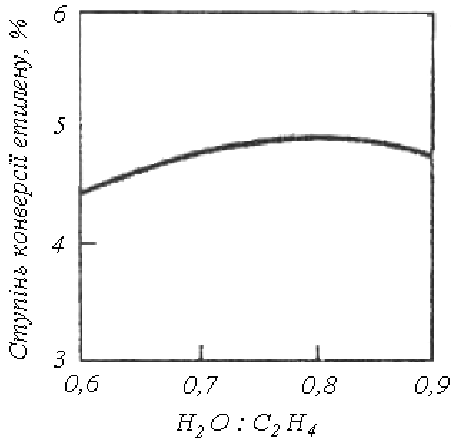



Рис. 7.11. Вплив мольного співвідношення $H_2O$:$C_2H_4$ на ступінь конверсії етилену в спирт

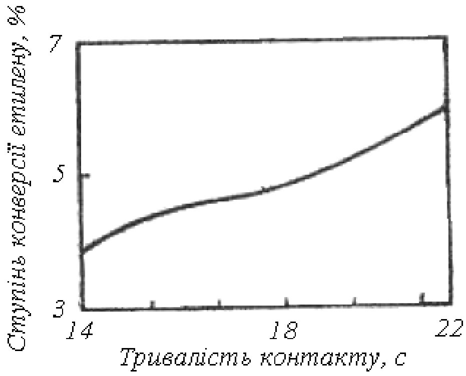



Рис. 7.12. Вплив часу контакту на ступінь конверсії $C_2H_4$

На практиці процес ведуть при температурі 280 – 290 °С.

Підвищення тиску зрушує рівновага убік утворення етанолу, тому в системі підтримують тиск близько 7 − 8 МПа. Вихід етанолу залежить також від мольного співвідношення $H_2O$:$C_2H_4$, часу контакту й об'ємної швидкості.

Пряму гідратацію етилену проводять за циклічною схемою.

Етилен, стислий компресором до 7 − 8 МПа, змішується із циркуляційним газом, з порою високого тиску, після чого проходить теплообмінник *1* і трубчасту піч *2*, де суміш нагрівається до 280 °С і направляється в контактний апарат *3*. При проходженні суміші через каталізатор утворяться пари спирту. Вихідна з контактного апарату *3* парогазова суміш охолоджується в теплообміннику *1*. Пари, що

сконденсувалася, вода й спирт відокремлюються від газу в збірнику *4*, звідки спирт-сирець (15 – 16% $C_2H_5OH$) надходить на очищення. Непрореагований етилен проходить водяний холодильник *5* і колону з насадкою *6*, зрошувану водою для повного витягу спирту, і надходить на змішання з новою порцією етилену.

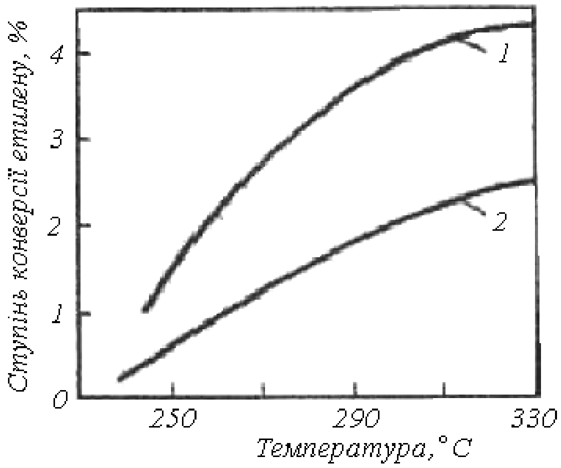



Рис. 7.13. Вплив температури на ступінь конверсії етилену в спирт при різній об'ємній швидкості
*1* – при 2000 год$^{-1}$; *2* – при 5100 год$^{-1}$

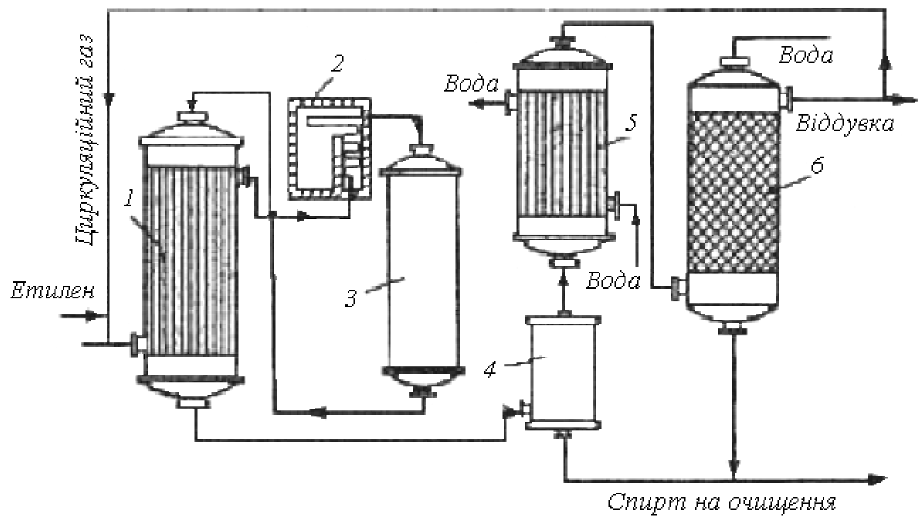



Рис. 7.14. Схема виробництва етилового спирту гідратацією етилену в паровій фазі: *1* – теплообмінник; *2* – трубчаста піч; *3* – контактний апарат; *4* – збірник; *5* – холодильник; *6* – промивна колона

Одержання синтетичного спирту з етилену дозволяє істотно скоротити витрати харчової сировини. Так, 1 т етилену, перероблена на етанол дозволяє заощадити 4 т зерна. Метод прямої гідратації етилену по витратах і простоті обслуговування більш вигідні, ніж сірчанокислотний, що видно з даних, наведених нижче

| Витрата, т/т $C_2H_5OH$ | При сірчанокислій гідратації | При прямій гідратації |
|---|---|---|
| етилену (100% $C_2H_4$) | 0,75 | 0,69 |
| сірчаної кислоти (100% $H_2SO_4$) | 1,15 | – |
| їдкого натра (42% NaOH) | 0,04 | 0,02 |
| ортофосфорної кислоти | – | 0,006 |

# ТЕМА 8. ВИРОБНИЦТВО ФОРМАЛЬДЕГІДУ

## 8.1. Формальдегід та його виробництво

Формальдегід (метаналь, мурашиний альдегід) − безбарвний газ із гострим дратівним запахом, з температурою кипіння – 19,2 °С, температурою плавлення −118 °С і щільністю (у рідкому стані при – 20 °С) 0,815 т/м$^3$. З повітрям утворює вибухові суміші з межами займистості 5,5 и 34,7% об.

Формальдегід − альдегід мурашиної кислоти − безбарвний газ із різким дратівним заходом, має температуру конденсації − 19°С при атмосферному тиску. Він добре розчинний у воді, 33 − 40 %-й водяний розчин формальдегіду називається формаліном. Водний розчин формальдегіду при зберіганні може полімеризуватися, щоб уникнути цього в його склад уводять як стабілізатор 7 − 12% (мас.) метилового спирту.

Формальдегід широко використовується для одержання феноло-, карбідно меламіно-формальдегідних смол, поліформальдегіду, уротропіну, ізопрену; він утворюється як проміжний продукт у промисловості органічного синтезу при одержанні бутандіолу-1,4, пірролідонів, аллілового, н-пропілового спиртів.

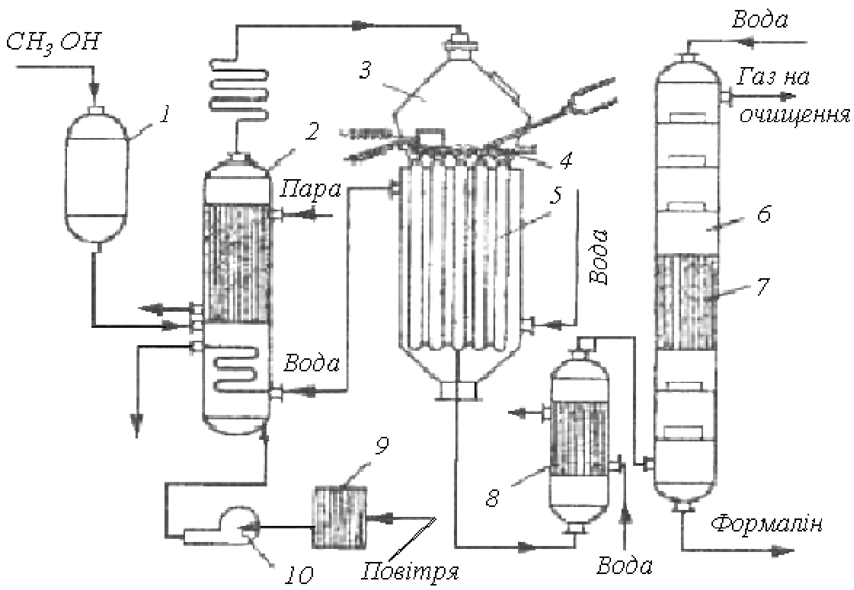



Рис. 8.1. Схема виробництва формальдегіду:
*1* – мірник; *2* – випаровувач-підігрівач; *3* – контактний апарат; *4* – шар каталізатора; *5* – холодильник; *6* – поглинаюча башта; *7, 8* – трубчасті холодильники; *9* – фільтр; *10* – повітродувка.

Найпоширенішим способом одержання формальдегіду є окисне дегідрування метанолу протягом 0,01 − 0,03 секунди у присутності каталізатора при 500 – 600°С

$$CH_3OH + 0,5O_2 \rightarrow HCHO + H_20 + 156,3 \text{ кДж/моль}$$

Поряд з основною реакцією протікають побічні процеси окислювання, дегідрування й гідрування до утворення окису й двоокису вуглецю й інших продуктів.

Як каталізатор застосовують мідь і срібло у вигляді сіток або обложені на пористому носії, наприклад, на пемзі.

Схема одержання формальдегіду зображена на рис. 8.1. Метанол, що містить 10 − 12% води, зі збірника *1* безупинно надходить у випарник-підігрівник *2*. Сюди ж повітродувкою *10* подають очищене у фільтрі *9* повітря, що барботує через шар метанолу й насичується його парами. Для нормальної роботи у випарній системі підтримується постійні рівень рідини й температура (48 − 50 °С).

Пароповітряна суміш, що утворилася, нагрівається до 110 °С у верхній частині апарата *2* і надходить у контактний апарат *3* з каталізатором *4*. Проходячи через каталізатор, метиловий спирт окисляється з утворенням формальдегіду, вихід формальдегіду 80 − 85% при ступені конверсії метанолу 85%.

Гази, що виходять з контактного апарата містять 20 – 22% HCHO, 36 – 38% $N_2$, $CH_3OH$, $H_2$, CO, $CO_2$, $CH_4$ і ін. У холодильниках *5* й *8* вони охолоджуються й надходять у поглинальну вежу *6*, зрошувану водою й постачену трубчастим холодильником *7*. З поглинальної вежі *6* виводиться водний 33 − 40%-й розчин формальдегіду, що містить 10 – 12% $CH_3OH$; гази, що складаються в основному з азоту й водню, викидаються в атмосферу.

Формальдегід одержують також частковим окислюванням метану. Цей процес проводять у присутності каталізатора (суміш фосфату алюмінію й окису міді) при температурі 460 °С. При окислюванні метану утворюється окрім формальдегідів, і інші продукти реакції, наприклад, HCOOH. $CO_2$, CO, $H_2$, тому з реакційної суміші формальдегід виділяють конденсацією або поглинанням водою з наступним його виділенням.

З окису вуглецю й водню під тиском 2−15 МПа й при температурі 160 − 450°С одержують також вуглеводні парафінового ряду. Залежно від умов процесу (температури, тиску), складу суміші, каталізатора; утворюються тверді, рідкі й газоподібні вуглеводні:

$$CO + 3H_2 \xrightarrow[200-250^oC]{Ni} CH_4 + H_2O$$

$$CO + (2n + l)H_2 \xrightarrow{Ni,Co} C_nH_{3n+2} + nH_2O$$

$$2nCO + nH_2 \xrightarrow{Fe} C_nH_{2n} + nCO_3$$

Формальдегід добре розчинний у воді, спиртах, обмежено розчинний у бензолі, ефірі, хлороформі, не розчинний в аліфатичних вуглеводах. Легко полімеризується, утворюючі твердий полімер лінійної будови (параформ) з оксиметиленовими ланками:

$$NHCHO + H_2O \leftrightarrow H-(-O-CH_2-)_n,$$

де n = 8−100.

Процес полімеризації оборотний, тому параформ легко деполімеризується під впливом лужних і кислотних реагентів, що використовується на практиці для зберігання й транспортування формальдегіду. Токсичний ГДК становить 0,05 мг/м$^3$.

Товарний продукт випускається звичайно у вигляді 37%-го водного розчину (формалін), у якому формальдегід утримується у формі гідрату $HCHO \cdot H_2O$ і низькомолекулярних полімерів − поліоксиметиленгликолей. Для запобігання більш глибокої полімеризації формальдегіду й випадання осаду, що може відкладатися в апаратах, у формалін додається 6 − 15% обсягу метанолу.

Формальдегід виробляється в дуже великих масштабах і широко використається в різних областях органічного синтезу, а також у якості дезінфікуючого й дезінсекційного засобу. У великих кількостях формальдегід застосовується для виробництва феноло-карбаміду й меламіноформальдегідних полімерів, як напівпродукт у синтезах ізопрену, пентаеритриту, уротропіну.

Формальдегід може бути отриманий окислюванням метану і його гомологів або з метанолу. При окислюванні метану в газовій фазі повітрям або киснем при атмосферному тиску протікають реакції:

$$CH_4 + 0,5O_2 = CH_3OH - \Delta H \quad (а)$$

$$CH_3OH + 0,5O_2 = HCHO + H_2O - \Delta H \quad (б)$$

Реакція (б) селективно прискорюється каталізаторами на основі міді й срібла. Однак достатня для промислового використання селективність процесу по формальдегіду може бути досягнута тільки при дуже малому ступені окислювання метану й нестачею кисню, тобто при досить великій кратності циркуляції метанолу. У противному випадку формальдегід, що утворився, піддається подальшому окислюванню

$$HCHO + 0,5O_2 = HCOOH \text{ (в)}$$

$$HCOOH + 0,5O_2 = CO_2 + H_2O \text{ (г).}$$

Внаслідок цього й, отже, малого виходу формальдегіду технологічний процес прямого окислювання метану стає економічно невигідним. Основна маса формальдегіду виробляється тому з метанолу за двома методами: окисним дегідруванням й окислюванням.

## 8.2. Типи виробництв формальдегіду

***Виробництво формальдегіду окисним дегідруванням метанолу***

Окисне дегідрування метанолу представляє гетерогенно-каталітичний процес, що протікає в газовій фазі на твердому каталізаторі. У цьому процесі сполучена екзотермічна реакція окислювання метанолу:

$$CH_3OH + 0,5O_2 = HCHO + H_2O \text{ (д)}$$

і ендотермічна реакція його дегідрування:

$$CH_3OH \leftrightarrow HCHO + H_2 \text{ (е)}$$

При співвідношенні реакцій (д) і (е) яке дорівнює 0,55:0,45, тепловий ефект процесу достатній для відшкодування втрат тепла системи в навколишнє середовище й для нагрівання вихідних продуктів до потрібної температури. Якщо це відношення дотримується, а у вихідній пароповітряній суміші втримується близько 45% об. метанолу, що лежить за верхньою межею її вибуховості (34,7%), процес можна проводити в реакторах адіабатичного типу, що не мають поверхонь теплообміну.

Як каталізатори процесу окисного дегідрування використовують мідь (у вигляді сітки або стружки) і срібло, нанесене на пемзу. Одночасно з основними реакціями протікають побічні реакції глибокого окислювання, а також реакції дегідрування й гідрування, що призводить до утворення суміші продуктів:

$$CH_3OH \rightarrow HCHO \rightarrow CO;$$

$$CH_3OH + H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O,$$

для придушення яких у метанол уводиться до 10% води. Щоб уникнути глибокого окислювання метанолу з окисного дегідрування проводиться при недоліку кисню. У той же час реакція дегідрування ініціюється киснем, що дозволяє зменшити питому вагу побічних реакцій. Процес окисного дегідрування проводиться при Т = 500 − 600 °С и часі контактування близько 0,02 с. У цих же умовах вихід формальдегіду розраховуючи на пропущену сировину становить 80 − 85% при ступені контактування 0,85 − 0,90.

Технологічна схема процесу включає наступні стадії: подача у випарник, що обігрівається порою, метанолу й очищеного від пилу повітря; видалення з пароповітряної суміші, що утворилася, бризків, її підігрів і подача в реактор, завантажений каталізатором; швидке охолодження продуктів реакції в холодильнику, подача їх в абсорбер, зрошуваний водою й охолодження в абсорбері 37%-го розчину формальдегіду; що утворився; подача продукту в збірник формаліну й очищення непоглинених газів у санітарній колонні.

***Виробництво формальдегіду окислюванням метанолу***

У цьому методі, метанол окисляється в надлишку повітря при Т = 350 − 430 °С и атмосферному тиску на окісному залізо-молібденовому каталізаторі складу $MoO_3 \cdot Fe_2(MoO_4)_3$. Цей каталізатор має високу активність і малочутливий до каталітичних отрут.

Технологічний процес прямого окислювання відрізняється від розглянутого нами раніше процесу окисного дегідрування високим ступенем конверсії метанолу (0,99), селективністю по формальдегіду, що досягає 96% і високої екзотермічністю. Тому для окислювання метанолу в ньому використовують трубчасті реактори з інтенсивним охолодженням циркулюючої в міжтрубному просторі водою або іншими хладоагентами. До переваг методу відносяться також низькі видаткові коефіцієнти по сировині й енергії. Виробництво формальдегіду за цією схемою працює по замкнутому циклу, і в ньому відсутні відходи, стічні води й шкідливі газові викиди.

***Виробництво формальдегіду з метанолу-сирцю***

Розглянуті раніше схеми виробництва формальдегіду дегідруванням й окислюванням метанолу передбачають використання переважно

пемзосрібних каталізаторів, досить чутливих до контактних отрут. Тому в них використовують метанол-ректифікат, що очищується ретельно від сполук заліза, хлору, сірки й деяких інших органічних сполук. Необхідність подібного очищення збільшує капітальні витрати й значно підвищує собівартість сировини й підвищує вартість на виробництво формальдегіду. Виходячи з цього, є схема виробництва формальдегіду безпосередньо з метанолу-сирцю, у якій сполучені стадії каталітичного очищення сировини й одержання формальдегіду. Подібна технологія дозволяє, не міняючи принципової схеми процесу, не тільки використати замість метанолу-ректифікату метанол-сирець, Але й утилізувати побічні продукти, знизити витрата пари на ректифікацію й, у цілому, підвищити техніко-економічні показники виробництва без зниження якості кінцевого цільового продукту.

## ТЕМА 9. ВИРОБНИЦТВО ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ Й АНГІДРИДУ

*Оцтова кислота* (етанова кислота) представляє собою безбарвну рідину з різким запахом, з температурою кипіння 118,1 °С, температурою плавлення 16,75 °С и щільністю 1,05 т/м$^3$. Безводна, так називана "крижана" оцтова кислота утворюється за рахунок водневих зв'язків димер циклічної будови. Оцтова кислота змішується у всіх відносинах з етанолом, діетиловим ефіром, бензолом й іншими органічними розчинниками. З повітрям оцтова кислота утворює вибухові суміші. Оцтова кислота слабка. Утворює численні розчинні у воді солі (ацетати) і етерефікується спиртами з одержанням складних ефірів. Оцтова кислота має високу корозійну активність стосовно багатьом металам, що необхідно враховувати при виборі матеріалів для апаратури.

*Оцтовий ангідрид* $(CH_3CO)_2O$ представляє собою безбарвну рухливу рідину з різким заходом, з температурою кипіння 139,9 °С, температурою плавлення – 73,1  С и щільністю 1,08 т/м$^3$. Розчинний в етанолі, бензолі, хлороформі, оцтовій кислоті й ін. У гарячій воді гідролізується до оцтової кислоти. Це необхідно враховувати при його виробництві.

Оцтова кислота й оцтовий ангідрид знаходять широке застосування в багатьох галузях промисловості, головним чином, в органічному синтезі. Оцтова кислота використається як ацетилюючий агент у виробництві різних ацетатів; для одержання оцтового ангідриду й ацетилхлориду; у виробництві барвників і фармацевтичних препаратів; для одержання ацетону, монохлороцтової кислоти, у харчовій і текстильній промисловості й т.д. Основну масу оцтової кислоти споживають виробництва ацетилцеллюлози й вінілацетату.

Крім методу окислювання ацетальдегіду оцтова кислота в промисловому масштабі виробляється наступними методами:

1 з ацетону піролізом до кетону з наступною гідратацією останнього

$$CH_3-C-CH_3 \rightarrow CH_2=C=O+CH_4$$

$$H_2=C=O+H_2O \rightarrow CH3COOH$$

2) з метанолу карбонилюванням його на кобальтовому каталізаторі

$$CH_3OH + CO \rightarrow CH_3COOH$$

3) з алканів окислюванням їх у рідкій і паровій фазі:

– пропанобутанових фракцій;

– бензинових фракцій прямою перегонкою

4) з продуктів окислювання парафіну при синтезі ВЖК.

Оцтовий ангідрид у промисловості виробляється:

– разом з оцтовою кислотою окислюванням ацетальдегіду;

– розкладанням етилідендіацетату;

– дегідратацією оцтової кислоти через кетон

$$CH_3COOH \rightarrow CH_2{=}C{=}O + H_2O$$

$$CH_3COOH + CH_2{=}C = O \rightarrow (CH_3CO)_2O$$

**Виробництво оцтової кислоти окислюванням ацетальдегіду**

Окислювання ацетальдегіду молекулярним киснем представляє гомогенну каталітичну реакцію, що протікає в рідкій фазі

$$CH_3CHO + 0,5O_2 = CH_3COOH - \Delta H$$

$$CH_3-CHO+O_2 \rightarrow CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OOH,$$

яка, є сильним окислювачем, таокислює ацетальдегід до оцтового ангідриду

$$CH_3-CHO+CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OOH \rightarrow (CH_3CO)_2O+H_2O$$

Оцтовий ангідрид при достатній кількості води гідролізується до оцтової кислоти

$$(CH_3CO)_2O + H_2O \rightarrow 2CH_3CHO$$

Таким чином, у системі завжди співіснують оцтова кислота, оцтовий ангідрид і вода. Очевидно, що, зупинивши процес на стадії потрібної реакції, можна одержати як кінцевий продукт не оцтову кислоту, а оцтовий ангідрид.

При одержанні оцтової кислоти як каталізатор використовується розчин ацетату марганцю, що прискорює реакцію, а як окисний агент застосовується чистий кисень. При спільному одержанні оцтової кислоти й оцтового ангідриду як каталізатор для прискорення реакції застосовується суміш розчинних ацетатів кобальту й міді у співвідношенні: (1:3).

Технологічний процес виробництва оцтової кислоти складається з трьох послідовних стадій:

– окислювання ацетальдегіду;

– виділення непрореагованого ацетальдегіду з парогазу;
– виділення оцтової кислоти з реакційної суміші і її очищення.

Товарним продуктом є оцтова кислота концентрацією після дворазової ректифікації 97,5 – 98,5%. Вихід оцтової кислоти становить 92% при ступені перетворення ацетальдегіду 0,98.

Технологічна схема спільного виробництва оцтової кислоти й оцтового ангідриду. Метод спільного виробництва оцтової кислоти й оцтового ангідриду окислюванням ацетальдегіду є найбільш економічним. У промисловості застосовують два варіанти цього виробництва. У першому варіанті процес проводиться в присутності етилацетату, і вода виводиться з системи у вигляді азеотропної суміші з етилацетатом. У другому варіанті процес ведеться без стороннього розчинника, а в реактор подають великий обсяг газу, що забезпечує сильну турбулізацію рідкої фази й сприяє видаленню води у вигляді пари.

**Виробництво оцтової кислоти мікробіологічним синтезом**

У хімічній промисловості технічна оцтова кислота виробляється окислюванням ацетальдегіду. Харчову ж оцтову кислоту одержують окислюванням етилового спирту під дією ферменту алкогольоксидаза, який утворюється завдяки оцетокислим бактеріям:

$$C_2H_5OH + O_2 = CH_3COOH + H_2O$$

Процес протікає з виділенням теплоти в аеробних умовах (з подачею повітря для життєдіяльності мікроорганізмів) при температурі 301 – 308 К у кислому середовищу (pH= 3). Сировиною служить очищений розведений спирт (домішки гнітять оцетокислі бактерії). Реакція (шумування) здійснюється безупинно або періодично в реакторі – ферментері. Технологічна схема виробництва наведена на рис. 9.1.

Безперервний процес проводять у каскаді ферментерів 4, кожний з яких відповідає за певну стадію процесу – швидке розмноження культури бактерій і нарощування біомаси, активне окислювання спирту, уповільнення росту біомаси з нагромадженням продукту (автоінгібіювання), виснаження популяції бактерій й їх загибель. У відповідність зі стадіями процесу в кожному ферментаторі підтримуються задані умови культивації (концентрації спирту й кислоти, температура, ступінь аерації). Повітря що подається у ферментери проходить бактерицидний фільтр 3 для збереження чистоти бактеріальної культури.

З останнього ферментера виводиться сирий оцет, що містить біля 9% $CH_3COOH$ і надходить на теплову обробку в апарат *5* на пастеризацію. При температурі 358 – 363 К відбувається інактивація бактеріальної маси й коагуляція колоїдних часток. Після фільтру *6* у ємності *7* оцет доводять (купажують) до потрібної концентрації й направляють у збірник готового продукту *8*. Вихід оцтової кислоти досягає до 90 кг на 100 л безводного спирту.

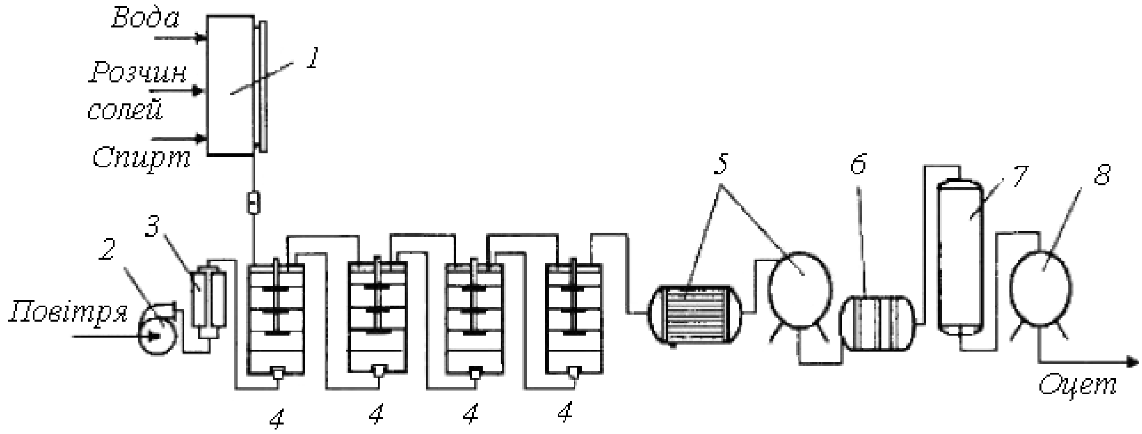



Рис. 9.1. Технологічна схема виробництва оцтової кислоти зі спирту:
*1* – ємність для приготування живильного середовища; *2* – компресор;
*3* – фільтр бактерицидний; *4* – ферментери; *5* – пастеризатор; *6* – фільтр-прес; *7* – ємність для купажування; *8* – збірник готового продукту

Як видно, технологічна схема даного мікробіологічного синтезу включає ряд типових апаратів хімічної технології – реактори, фільтри, змішувач, теплообмінник. Але через специфічність процесу система реакторів для його забезпечення вибирається з урахуванням робочого циклу сполученого процесу – життєдіяльності бактерій.

## ТЕМА 10. ВИРОБНИЦТВО МОНОМЕРІВ. ПОЛІМЕРІЗАЦІЙНІ МОНОМЕРИ

Мономерами називаються низькомолекулярні сполуки переважно органічної природи, молекули яких здатні вступати в реакцію один з одним або з молекулами інших сполук із утворенням ВМС або полімерів. Мономерами можуть бути сполуки, що містять кратні зв'язки (алкени, і алкадієни, ацетиленові вуглеці й ін.), що легко розкриваються цикли (оксиди алкенов, лактами), сполуки з різноманітними функціональними групами й рухливими атомами. При цьому необхідною умовою використання низькомолекулярних сполук як мономери є їх поліфункціональність.

Функціональність мономерів визначається числом одинарних зв'язків, які мономер витрачає в даній реакції на утворення молекули полімеру. Функціональність залежить від природи й числа реакційно-здатних фрагментів, що входять у молекулу мономера. Ці фрагменти можуть бути одноактні (–ОН, –СООН), двоактні й поліактивні, що реагують із утворенням, відповідно, двох і більше зв'язків (наприклад, С=С, С≡С, О=С). Відповідно до числа утворених зв'язків, тобто функціональністю, мономери розділяються на біфункціональні (f=2), трифункціональні (f=3) і т.д. Від функціональності мономера істотно залежить будова отриманого полімеру. Взаємодія біфункціональних мономерів дає полімер лінійної будови. Реакції, у яких бере участь хоча б один мономер з функціональністю більше двох,

призводять до утворення полімеру розгалуженої або просторової будови. Функціональність мономерів залежить також від особливостей будови молекули й умов протікання реакції. Тому, трьох і чотири функціональні мономери можуть у певних випадках проявляти нижчу функціональність і виступати як біфункціональні сполуки або навіть взагалі не вступати в реакцію. Відповідно до цього розрізняють молекулярну або структурну функціональність (f), обумовлену числом реакційно-здатних фрагментів у молекулі мономера, і практичну або реалізовану функціональність ($f_п$). Очевидно, що $f_п < f$.

Залежно від призначення мономери підрозділяються на полімеризаційні й поліконденсаційні. До полімеризаційних мономерів відносяться сполуки, що містять кратні зв'язки >C=C<, –C≡C–, або циклічні угруповання, що розкриваються. До поліконденсаційних мономерів відносяться сполуки, що містять стабільні валентно-насичені функціональні групи або окремі атоми: –OH, –COOH і т.д.

Для виробництва мономерів велике значення має чистота мономерів. Домішки в них можуть сповільнювати реакцію синтезу, обірвати ріст макромолекул при полімеризації, порушити співвідношення вихідних речовин при поліконденсації й т.п. Тому до продуктів органічного синтезу, використовуваним як мономери, пред'являються високі вимоги по чистоті.

### 10.1. Виробництво стиролу

Стирол (вінілбензол) $C_6H_5–CH=CH_2$ – безбарвна рідина з характерним солодкуватим запахом, з температурою кипіння 145,2 °C, з температурою плавлення − 30,6 °C и щільністю 0,906 т/м$^3$. Погано розчинний у воді, змішується у всіх відносинах з метанолом, етанолом, ацетоном і т.п. Критична температура стиролу становить 373 °C. Стирол легко окисляється киснем повітря з утворенням бензальдегіду й формальдегіду, пари стиролу утворюють з повітрям у вузькому інтервалі концентрацій вибухові суміші. Стирол легко полімеризується з виділенням тепла. Особливо при нагріванні, утворюючі метастирол − склоподібну тверду масу, що представляє твердий розчин полістиролу в стиролі.

Стирол використовується переважно як мономер для виробництва полістиролу, бутадієн-стирольних каучуків, сополімерів з акрилонітрилом, вінілхлоридом й іншими мономерами.

Сировиною для промислового виробництва стиролу служить етилбензол. Він може бути отриманий:

− алкилюванням бензолу етиленом;

− витягом із фракцій "сирого бензолу", отриманих поділом прямого коксового газу або з ксилольної фракції риформінгу нафтопродуктів.

Таким чином, сировинною базою для виробництва стиролу є продукти коксування кам'яного вугілля й нафтопереробки.

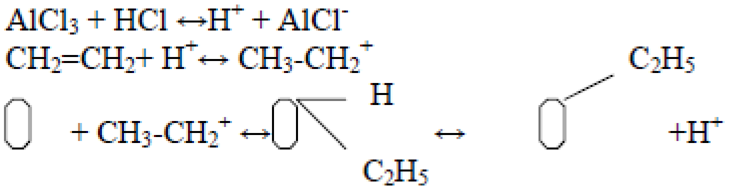
Основним методом промислового виробництва стиролу є каталітичне дегідрування етилбензолу. Цим методом одержують більше 90% світового виробництва стиролу. Менш поширені методи виробництва з етилбензолу

через гідропероксид етилбензолу з одночасним одержанням оксиду пропиляна або взаємодією етилену зі стильбеном, отриманим окислюванням толуолу. Основна маса етилбензолу, використовуваного для виробництва стиролу отримується алкилюванням бензолу етиленом.

Алкилювання бензолу представляє гетерогенно-каталітичну екзотермічну реакцію, описувану рівнянням:

$$C_6H_6 + C_2H_4 = C_6H_5 - C_2H_5 - \Delta H.$$

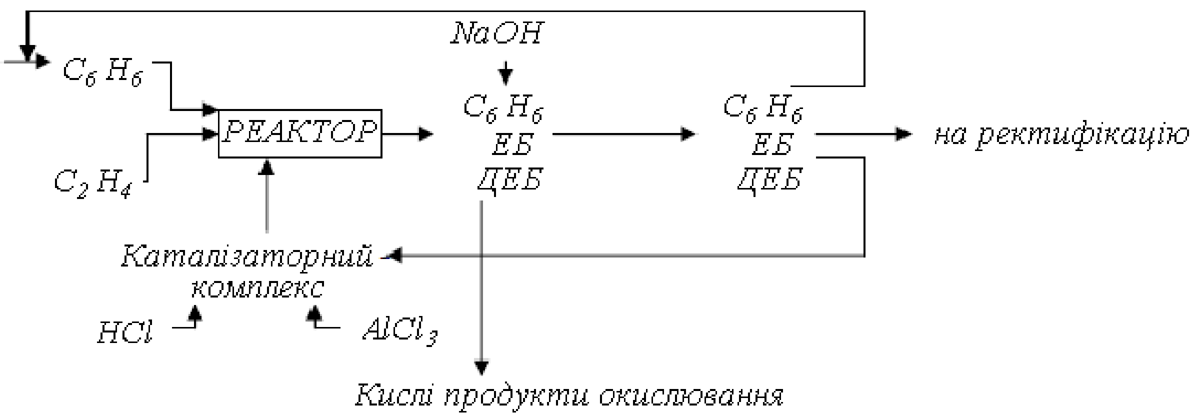
Реакція каталізується хлоридом алюмінію і представляє собою електрофільне заміщення в ароматичному ядрі, що протікає через стадію утворення проміжного комплексу:




Через те що хлорид алюмінію у твердому виді не розчиняється у вуглеводнях і слабко каталізується реакція алкілювання, на практиці застосовується попередньо приготовлений рідкий каталізаторний комплекс хлориду алюмінію з діетилбензолом і хлоридом водню.

Процес алкілювання може проводитися в рідкій або паровій фазі, при температурі від 95 °С до 450 °С і мольному відношенні бензол/етилен від 2:1 до 6:1. Отриманий алкілат містить 12,35% масових етилбензолу, 55,85% масових бензолу й 2,5 − 8% масових діетилбензолу. Сучасні установки з виробництва етилбензолу досягають потужності 740 тис.т продукту на рік. Вихід етилбензолу розраховуючи на бензол становить 95%, при видаткових коефіцієнтах на 1 т продукту: бензол 0,77 т, етилен 0,3 т, хлорид алюмінію 0,03 т.

*Принципова схема виробництва етилбензолу.*




*ЕБ - етилбензол, ДЕБ - диетилбензол*

Дегідрування етилбензолу до стиролу представляє собою оборотну ендотермічну гетерогенну каталітичну реакцію

$$C_6H_5{-}C_2H_5 \leftrightarrow C_6H_5{-}CH{-}CH_2 + H_2 + \Delta H$$

Реакція каталізується оксидами й сульфідами металів восьмої групи

періодичної системи. У промисловості застосовують залізо-оксидні каталізатори К − 22. Ці каталізатори мають достатню активність у реакції дегідрування й мають селективність по стиролу до 90%.

Технологічний процес виробництва стиролу з етилбензолу складається з двох основних стадій: дегідрування етилбензолу й виділення стиролу-ректифікату. Процес побудований як циркуляційний і передбачає повернення в цикл надлишку етилбензолу й використання конденсату водяної пари для виготовлення свіжої перегрітої пари.

**Одержання бутадієну−1,3 (дивініли)**

Бутадієн–1,3 $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$ представляє собою при звичайних умовах безбарвний газ, що конденсується в рідину при 268,7 К (− 4,3°С). З повітрям дає вибухонебезпечні суміші в межах концентрацій 2,0 – 11,5%.

Він є основним мономером для одержання синтетичних каучуків. При радикально-ланцюговій сополімеризації бутадієну зі стиролом, β-метилстиролом або акрилонітрилом утворюються сополімери, у макромолекулі яких безладно чергуються ланки вихідних речовин причому бутадієн зв'язується в 1,4- або 1,2-положеннях.

$$-CH_2-CH=CH-CH_2 \qquad \begin{array}{l} -CH_2-CH- \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH-CH_2 \end{array} \qquad \begin{array}{l} -CH_2-CH \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad C_6H_5 \end{array} \qquad \begin{array}{l} -CH_2-CH \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CN \end{array}$$

Особливо безцінні властивості має стереорегулярний цис−бутадієновий каучук, одержуваний полімеризацією бутадієну при участі комплексних каталізаторів Циглера ($AlR_3{\cdot}TiCl_4$ и др.).

Синтез бутадієну−1,3 з етанолу, розроблений С. В. Лебедєвим, був першим промисловим методом одержання мономера, на основі якого в 1932 р. вперше у світі був заснований завод з виробництва синтетичного каучуку.

Сумарне рівняння реакції може бути записане у вигляді

$$2C_2H_5OH \xrightarrow{630-640\,K} C_4H_6 + H_2 + 2H_2O, \quad \Delta H = 85\ кДж$$

З рівняння видно, що сумарна реакція представляє собою сполучення конденсації, дегідрування й дегідратації. Цим вимогам відповідає запропонований Лебедєвим біфункціональний оксидний каталізатор, що містить дегідруючі й дегідратуючі компоненти. Однак тепер метод втратив своє практичне значення. Принциповий недолік методу полягає в його низькій селективності (навіть теоретичний вихід дивінілу з 100% етанолу становить 58,7%).

У наш час основними способами синтезу дивінілу є дегідрування n−бутану, виділеного із природного газу, і комплексна переробка бутан-бутиленових фракцій піролізу нафтопродуктів, що включає витяг бутадієну, виділення ізобутілену й дегідрування *n*−бутиленів у бутадієн.

При дегідруванні бутану істотну роль грають термодинамічні

обмеження, внаслідок чого бутадієн−1,3 одержати в одну стадію з технічно прийнятним виходом у звичайних умовах практично неможливо, і лише за допомогою спеціальних прийомів (застосування вакууму, окисне дегідрування) вихід може бути піднятий до необхідного рівня.

Більшість промислових установок одержання дивінілу з бутану працює за двостадійною схемою. Перша стадія дегідрування бутану полягає в перетворенні його в бутилен, а друга − це процес одержання дивінілу з бутилену.

**Дегідрування бутану в бутилен** на хромооксидному промотованому каталізаторі, нанесеному на оксид алюмінію, протікає по реакції

$$C_4H_{10} \leftrightarrow C_4H_8 + H_2, \quad \Delta H = 131\ \text{кДж}$$

Залежність константи рівноваги від температури виражається рівнянням

$$\lg K_p = 7{,}574 - 30500/2{,}3R, \tag{10.1}$$

а залежність ступеня рівноважного перетворення від тиску – рівнянням

$$x_p = \sqrt{K_p/(K_p + P)} \tag{10.2}$$

У промислових реакторах протікають і побічні реакції: зворотна реакція гідрування бутилену, крекінг бутану й бутилену, ізомеризація бутану й бутилену, реакції вуглеутворення. На промислових установках з дегідрування бутану застосовують системи з киплячим шаром дрібнозернистого алюмохромового каталізатора марки К − 5. Приблизний хімічний склад свіжоприготовленого каталізатора марки К − 5 наступний

| Склад | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | $Cr_2O_3$ | $SiO_2$ | $KNO_3$ | CaO | $H_2O$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Масова частка, % | 66.10 | 1.72 | 15.8 | 7.9 | 4.93 | 0.14 | 3.34 |

Швидкість реакції дегідрування бутану до бутилену на каталізаторі К − 5 описується рівнянням

$$\frac{dx}{d(G_k/\upsilon)} = k\frac{p_{C_4H_{10}}}{p^{0,5}_{C_4H_5}}\left(1 - \frac{p_{C_4H_8}p_{H_2}}{K_p p_{C_4H_{10}}}\right), \tag{10.3}$$

де *x* – ступінь дегідрування бутану; $G_к$ – маса каталізатора, кг; ν – швидкість подачі бутану, кмоль/год; $K_p$ – константа рівноваги, розрахована по рівнянню (10.1).

У процесі дегідрування бутану каталізатор покривається вуглецевими відкладеннями й змінює свій хімічний склад. Активність каталізатора при цьому різко знижується. З метою реактивації каталізатор безупинно відводять із реактора й обпалюють у струмі повітря в регенераторі з киплячим шаром. Вуглеродисті сполуки при цьому вигорають, а нижчі оксиди хрому окислюються до $Cr_2O_3$. Технологічна схема установки дегідрування бутану зображена на рис. 10.1.

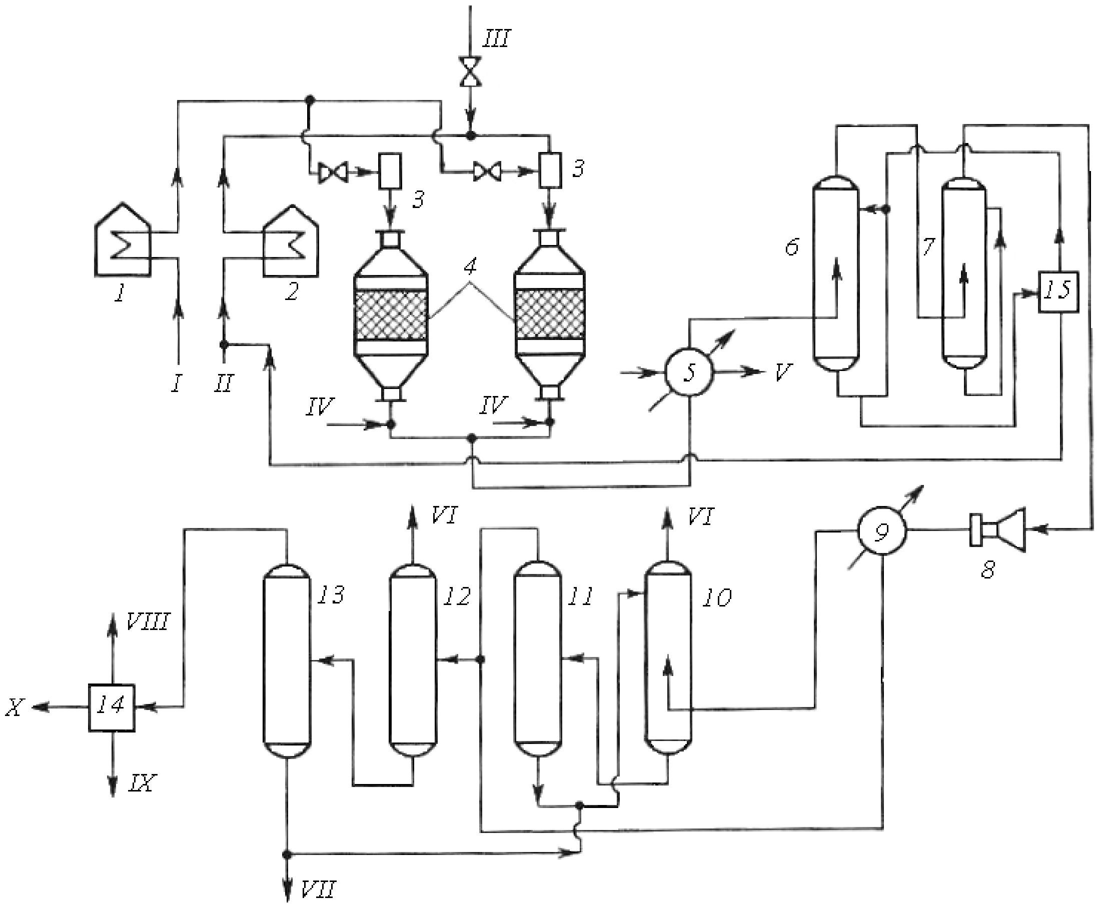



Рис. 10.1. Схема дегідрування бутану в киплячому шарі каталізатора:
*1* – осушувач; *2* – випарник; *3* – піч; *4* – реактор; *5* – регенератор;
*6* – котли-утилізатори; *7* – скрубери; *8* – електрофільтр; *9* – турбокомпресор;
*10*– конденсатор; *11* – абсорбер; *12* – десорбер; *13, 14* – ректифікаційні колони; *15* – вузол екстрактивної ректифікації; *I* – бутан; *II* – відпрацьований каталізатор; *III* – паливний газ; *IV*– вуглеводні $C_6$–$C_{12}$; *V* – бутан-бутиленова фракція; *VI* – бутан, що повертається в цикл; *VII* – бутенова фракція;
*VIII* – димові гази; *IX* – азот; *X* – повітря.

Бутан у рідкому виді надходить в осушувач *1*, заповнений адсорбентом ($Al_2O_3$, цеоліти) і потім у випарник *2*. Пара, що утворилися, нагрівається в трубчастій печі *3* до температури 780 – 820 К і надходять під розподільні ґрати реактора *4* на дегідрування. У ньому є кілька провальних тарілок, які ділять реакційний обсяг на секції, перешкоджаючи поздовжньому змішанню й поліпшуючи однорідність киплячого шару. Необхідна для протікання реакції кількість теплоти підводиться з потоком нагрітого регенерованого каталізатора з регенератора *5*. Температура в регенераторі 890 – 920 К. Регенерований каталізатор подають на верхні розподільні ґрати й, отже, каталізатор і реакційні гази рухаються протитоком. У верхній частині є змійовик для загартування реакційних газів. Завдяки цьому температура газів швидко знижується до 720–750 К і запобігає їх подальше розкладання.

Транспортування каталізатора в регенератор здійснюється потоком повітря, а в реактор – парами вихідного вуглеводню або азотом. З метою

більш повного згоряння вуглеродистих сполук, а також часткового окислювання хрому в регенератор подається паливний газ. Регенератор, як і реактор, звичайно секціонується ґратами. Контактний газ із реактора направляється в котел-утилізатор *6* для одержання вторинної пари, а потім для вловлювання каталізаторного пилу й подальшого охолодження − у скрубер *7*, зрошуваний водою. Димові гази з регенератора звільняються від каталізаторного пилу в електрофільтрі *5*, проходять через скрубер і викидаються в атмосферу.

Для компенсації втрат і підтримки активності до циркулюючого в системі каталізатору щодоби додається свіжий. Очищений контактний газ надходить у турбокомпресор *9*, тиск нагнітання якого становить близько 0,5 МПа, і потім у систему конденсації *10*, де як холодоагент послідовно застосовуються вода й киплячий пропан. Несконденсований продукт направляється в абсорбер *11*. Поглинання відбувається сумішшю вуглеводнів $C_6$–$C_{12}$. Розчинений бутилен відганяється в десорбері *12* і суміші зі зрідженим продуктом з конденсатора *10* надходить у систему ректифікаційних колон *13* й *14*. У колонах від продукту дегідрування відганяються низько- і висококиплячі домішки (останні додаються до циркулюючого абсорбенту для компенсації втрат). Продукти дегідрування бутану направляються на блок екстрактивної ректифікації *15* для виділення бутиленової фракції.

**Дегідрування бутилену** до дивінілу протікає на хром-кальцій-фосфатному каталізаторі по реакції

$$C_4H_8 \leftrightarrow C_4H_6 + H_2, \quad \Delta H = 119\ \text{кДж}$$

Бутадієн при підвищених температурах розкладається, тому для збереження досить високої селективності по бутадієну на практиці доводиться прибігати до зниження парціального тиску реакційних газів за рахунок застосування перегрітої водяної пари або вакууму.

Водяна пара грає, крім того, роль теплоносія, що не дозволяє реакційній масі надмірно остудитися через ендотермічний процес. Це дає можливість проводити реакцію в адіабатичних контактних реакторах шахтного типу. Порядок реакції дегідрування бутилену близький до нульового

$$u = \frac{dc_{C_4H_8}}{d\tau} = -kc_{C_4H_8}^{0,2} \qquad (10.4)$$

Оптимальна температура сировини на вході в реактор 860 − 910 К. Ступінь конверсії регулюється об'ємною швидкістю, що коливається для різних каталізаторів у межах 150 – 600 год$^{-1}$.

Технологічна схема дегідрування бутиленів зображена на рис. 10.2. Вихідну бутиленову фракцію й водяну пару перегрівають у трубчастих печах *1* й *2* відповідно до 770 й 990 К, змішують безпосередньо перед реактором в інжекційнному змішувачі *3* і направляють у реакторний блок *4*. Через часту регенерації каталізатора є ряд реакторів, що працюють поперемінно, але із забезпеченням постійного загального потоку вихідних речовин і продуктів. Цикл роботи кожного реактора складається зі стадій дегідрування,

регенерації сумішшю повітря з водяною парою й короткими продувками водяною парою між попередніми стадіями. Всі операції виконуються автоматично за допомогою електронно-логічного пристрою.

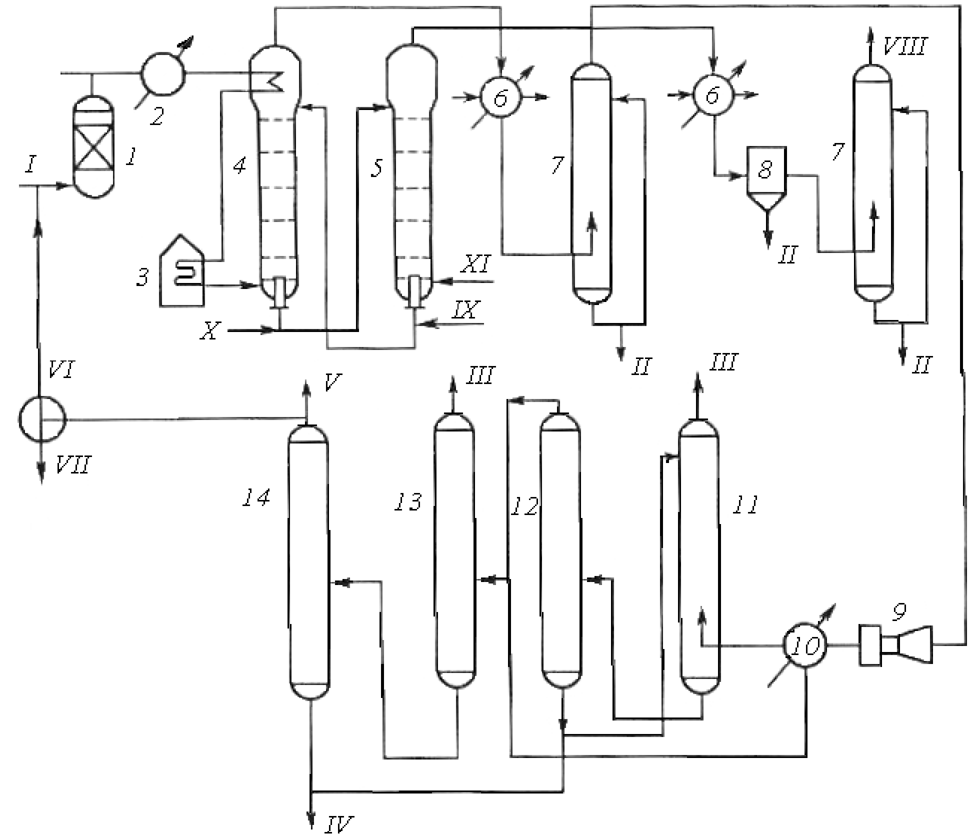



Рис. 10.2. Технологічна схема дегідрування бутиленів:
*1, 2* − трубчасті печі; *3* − змішувачі; *4* − реакторний блок;
*5* − котел-утилізатор; *6, 7* − скрубери; *8* − турбокомпресор; *9* − конденсатор;
*10* − абсорбер; *11* − десорбер; *12, 13*− ректифікаційні колони; *14* − блок екстрактної ректифікації; *I* − пара; *II* − бутилен; *III* − повітря; *IV* − водний конденсат; *V* − пара; *VI* − паливний газ: *VII* − вуглеводні $C_6$–$C_{12}$;
*VIII* − олефині, шо повертаються в цикл; *IX* − домішки; *X* − дивініл;
*XI* − регенерований каталізатор.

Газопарова суміш на виході з реактора проходить "загартування" водним конденсатом, відразу охолоджуючись до 810 К. Кожен реактор постачений утилізатором *5*, пройшовши який контактний газ додатково охолоджується й очищається в системі двох скруберів *6* й *7*, перший з яких зрошується дизельним паливом, а другий водою. У скруберах повністю конденсується водяна пара. Охолоджений й очищений контактний газ переробляється за технологією, прийнятої для першої стадії процесу. Після виходу зі скрубера *7* газ стискується в компресорі *8* і конденсується в конденсаційній системі *9*. Вуглеводні, що не сконденсувалися, додатково витягаються в блоці абсорбер-десорбер *10* й *11*. Абсорбентом служать вуглеводні $C_6$–$C_{12}$, що утворюються як побічні продукти. Сумарний

зріджений потік направляється на колони *12* й *13* для попереднього відділення низько- і висококиплячих домішок і далі на блок екстрактивної ректифікації *14*. Конверсія бутилену становить у середньому 40 − 45% при селективності по дивінілу близько 85%.

## ТЕМА 11. ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНІ СПОЛУКИ

Важко знайти таку галузь промисловості або галузь, де б не використалися високомолекулярні сполуки. І це не випадково, тому що матеріали, одержані на основі високомолекулярних сполук, мають найрізноманітніші властивості: вони можуть бути твердими і м'якими, еластичними й твердими, сполучати високу міцність із низькою щільністю, можуть бути звуконепроникними й хімічно стійкими, а також можуть легко перероблятися у вироби всіма відомими методами. Крім того, вартість виробів, виготовлених на основі високомолекулярних сполук, у більшості випадків нижче вартості виробів, одержуваних з інших матеріалів. Так, наприклад, 1000 м водопровідних труб із пластмаси мають вагу усього 250 кг, а з металу – 2 т, причому витрати праці на виготовлення труб у першому випадку в 7 – 10 разів нижче, ніж у другому. Застосування 1 т поліхлорвінілового пластикату для ізоляції кабелю дозволяє зберегти 6 т свинцю, при цьому підвищується продуктивність праці й знижується його вартість. Універсальність властивостей високомолекулярних сполук обумовила застосування виробів з них у аеро-, судо-, радіо- і машинобудуванні, в електронній промисловості, атомній й іншій галузях техніки. Високомолекулярні сполуки широко використаються для захисту від корозії виробів з металу, дерева й бетону, для виготовлення тканин, одягу, взуття й інших предметів народного споживання. Широке застосування знаходять синтетичні тканини, витрати праці на виробництво яких значно нижче, ніж на натуральні. За своїми властивостями лавсан мало відрізняється від вовни, але в 3 рази дешевше.

Високомолекулярні сполуки – полімери представляють собою особливий клас органічних сполук, молекули яких складаються з сотень і тисяч атомів, зв'язаних між собою. Такі молекули – гіганти прийнято називати макромолекулами. Макромолекули полімерів мають неоднакову довжину, а, отже, і масу 1 моль (тобто ці сполуки представляють собою суміш макромолекул різної молекулярної маси). Тому молекулярну масу таких сполук характеризують середньою молекулярною масою, а неоднорідність прийнято називати полідисперсністю по молекулярній масі.

Розміри макромолекул високомолекулярних сполук залежать від ступеня полімеризації $n$; тобто від числа елементарних ланок мономера, з'єднаних між собою хімічними зв'язками в макромолекулі. Молекулярна маса полімеру $M$ зв'язана зі ступенем полімеризації співвідношенням

$$M = nm$$

де $m$ – молекулярна маса елементарної ланки (наприклад, тетрафторетилену

[$-CF_2-CF_2-$] у макромолекулі політетрафторетилену [$-CF_2-CF_2-]_n$).

Властивості полімерів сильно залежать від ступеня полімеризації. Наприклад, полікремнійорганичні сполуки при $n$ = 100 – 120 є грузлими рідинами, а при $n$ = 1000 – 1500 представляють собою високоеластичні матеріали.

Будова макромолекул полімерів різниться. Більшість полімерів складається з макромолекул, побудованих з однакових, багаторазово повторюваних елементарних ланок за принципом ...–А–А–А– А–А–... .

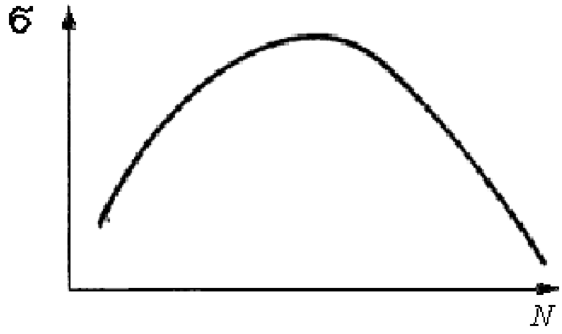



Рис. 11.1 Зміна межі міцності при розриві $\sigma$ залежно від числа поперечних зв'язків $N$ між макромолекулами

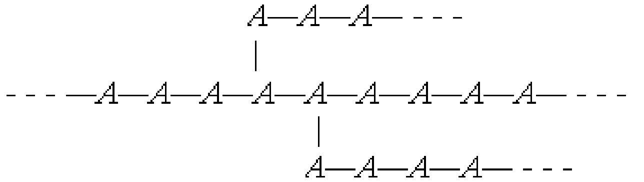
Такі полімери називаються гомополімерами. Якщо макромолекула полімеру складається з елементарних ланок А и В різної будови, такий полімер називають сополімером …–А–В–А–В–А–В–… . Найпростішим сополімером є саран, який одержують з вінілхлориду $CH_2$ = СНС1 і вініліденхлориду $CH_2 = CCl_2$:

$$nCH_2{=}CHCl + nCH_2{=}CCl_2 = [-CH_2-CHCl-CH_2-CCl_2-]_n$$

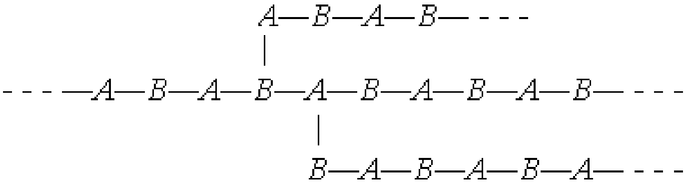
Макромолекули окремих полімерів побудовані чергуванням не окремих ланок, а цілих ділянок молекулярного ланцюга (блоків), що відрізняються одн від дног хімічним складом, наприклад $-(-А-)_n-(-Б-)_m-(-А-)_n-(-Б-)_m-$... Сополімери такого виду називають блок-сополімерами. У наш час отримані блок-сополімери крохмалю й білка, ацетилцеллюлози й полі акрилонітрилу.

Атоми або атомні угруповання в макромолекулі полімеру можуть розташовуватися по-різному відносно основного ланцюга: залежно від цього полімери підрозділяють на лінійні, розгалужені й просторові (сітчасті). Макромолекули лінійних полімерів представляють собою витягнуті ланцюжки, довжина яких в 100-1000 разів і більше перевищує їх поперечний розмір. До таких полімерів відносяться поліолефіни, поліефіри, поліаміди, натуральний каучук й ін. Полімери цього виду, як правило, розчинні, плавляться без розкладання, а їх розплави мають високу в'язкість. До цієї групи сполук відносяться також сополімери, типу..–В–А–В–А–В–А–В–А–...

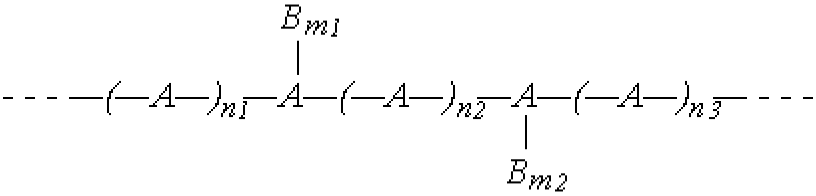
У розгалужених полімерів основний ланцюжок макромолекули має численні відгалуження. Число цих відгалужень і довжина бічних ланцюгів різні, однак, як правило, довжина бічного ланцюжка значно менше довжини основного ланцюга, наприклад



або



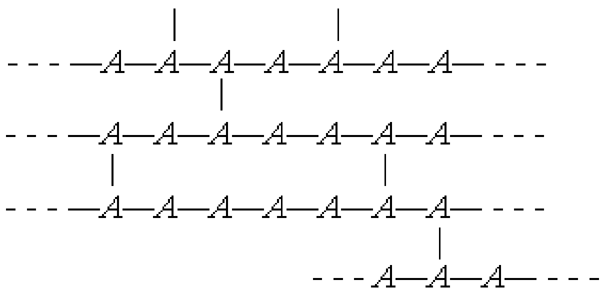
Розгалужені полімери, у яких до основного ланцюга лінійної макромолекули приєднані бічні ланцюжки іншого хімічного складу, називаються щепленими сополімерами, наприклад



де $n_1$, $n_2$, $n_3$ – ступінь полімеризації мономера А; $m_1$, $m_2$ – ступінь полімеризації мономера В.

Розгалужені полімери й сополімери розчинні в органічних розчинниках, розм'якшуються й плавляться при нагріванні.

У просторових, або сітчастих полімерах лінійні ланцюжки макромолекул зв'язані між собою поперечними хімічними зв'язками (містками), що призводить до утворення єдиної просторової сітки, наприклад



Число поперечних зв'язків *N* між молекулами може бути різним, що впливає на властивості полімеру.

**11.1. Класифікація та отримання високомолекулярних сполук**

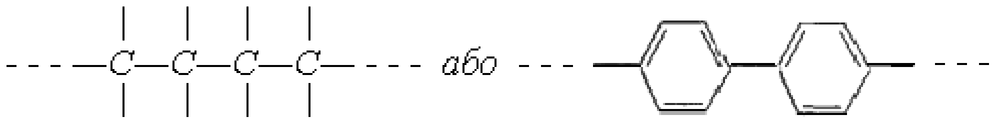
Високомолекулярні сполуки класифікуються за декількома ознаками.

За походженням їх підрозділяють на природні, синтетичні й хімічно модифіковані природні. До першої групи відносяться природні органічні високомолекулярні сполуки (полісахариди – целюлоза, крохмаль, білки, натуральний каучук й ін.). У другу групу входять високомолекулярні сполуки, одержувані з мономерів (синтетичні каучуки, смоли й ін.). Третя група включає природні полімери, що піддаються хімічним перетворенням

(ефіри целюлози).

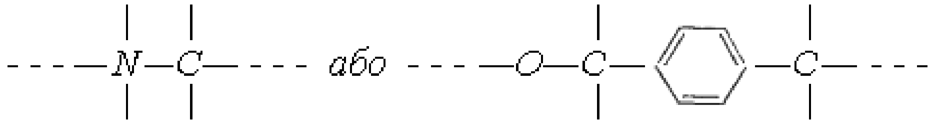
За хімічним складом головного ланцюга макромолекули високомолекулярні сполуки підрозділяють на карбоцепні, гетероцепні й елементоорганічні.

Карбоцепні полімери – полімери, у яких атоми в елементарній ланці, а також ланки в макромолекулі мають один тип сполуки вуглець – вуглець:



До карбоцепних полімерів відносяться натуральний каучук, синтетичні високомолекулярні неграничні, граничні й ароматичні вуглеводні й ін.

Гетероцепні полімери поряд зі зв'язками типу вуглець – вуглець мають зв'язки типу вуглець – кисень, вуглець – азот й ін., наприклад,



До цього класу сполук відносяться всі (крім натурального каучуку) найважливіші природні полімери (білки, полісахариди, лігнін й ін.), більшість синтетично одержуваних полімерів: поліаміди, поліефіри, поліуретани й ін.

До елементоорганічних високомолекулярних сполук відносяться сполуки, що містять хімічний зв'язок вуглець – елемент (титан, олово, алюміній, бор, кремній й ін.). Із цієї групи полімерів широко відомі кремнійорганічні полімери, основний ланцюг яких містить неорганічні атоми, а бічні ланцюги макромолекули складаються з органічних радикалів.

За способом одержання високомолекулярні сполуки підрозділяються на полімеризаційні сполуки, тобто сполуки, одержані по реакції поліприєднання (поліетилен, поліпропілен, полістирол й ін.), і поліконденсаційні сполуки, тобто сполуки, одержувані по реакції полізаміщення (феноло- і карбамідоформальдегідні сполуки, поліаміди, полісилоксани й ін.). Стосовно впливу тепла високомолекулярні сполуки ділять на термопластичні й термореактивні.

До термопластичних полімерів відносять сполуки, що не втрачають своїй плавкості й розчинності при багаторазовому плавленні й охолодженні. До термореактивних полімерів відносять сполуки, що утворюють при нагріванні просторові, сітчасті структури й, що втрачають при цьому здатність плавитися або розчинятися.

**Синтез високомолекулярних сполук**

Для одержання високомолекулярних сполук застосовують мономери – низькомолекулярні сполуки, які містять ненасичені зв'язки або нестійкі цикли, а також сполуки, в одній молекулі яких утримується не менше двох функціональних груп (реакційноспроможні групи атомів або окремі атоми), наприклад, гліколі, двухосновні кислоти, діаміни й ін. При застосуванні двох мономерів із двома біфункціональними групами полімери, що утворяться,

мають лінійну структуру, а при використанні суміші мономерів, з яких принаймі один із двух функціональних груп, одержують сітчасті полімери.

Основними методами одержання полімерів з мономерів є полімеризація й поліконденсація.

**Полімеризація –** процес утворення високомолекулярних сполук у результаті взаємодії між собою мономерів, що мають подвійні зв'язки або взаємодії гетероциклів з розмиканням кілець. Цей процес протікає без виділення низькомолекулярних побічних продуктів, а реакція супроводжується з виділенням тепла й необоротна. Для здійснення процесу полімеризації необхідно перевести мономери, що беруть участь у реакції, з неактивної форми в активну. Залежно від природи мономерів це досягається різними шляхами: нагріванням, застосуванням каталізаторів й ініціаторів, впливом світлової енергії, ядерного випромінювання або ультразвуку.

У загальному виді процес полімеризації можна представити в такий спосіб:

$$nA \rightarrow (A)_n$$

де А – молекула мономера, що вступає в реакцію; n – число молекул мономера що приєдналися один до одного, або ступінь полімеризації; $(A)_n$ – молекула полімеру, що складає з $n$ ланок молекул мономера.

Розрізняють ланцюгову й східчасту полімеризацію, по механізму ланцюгової полімеризації одержують більшість відомих високомолекулярних сполук.

Процес утворення полімерів ланцюговою полімеризацією складається із трьох стадій: ініціювання; ріст ланцюга й обрив ланцюга.

Швидкість утворення активних центрів – ініціювання – протікає повільно, тоді як дві інші стадії процесу йдуть дуже швидко, практично протягом частки секунди. Чим вище швидкість росту ланцюга полімеру в порівнянні зі швидкістю її обриву, тим більше молекулярна маса макромолекули, що утвориться. Молекулярна маса полімеру сильно залежить від температури полімеризації (рис. 11. 2).

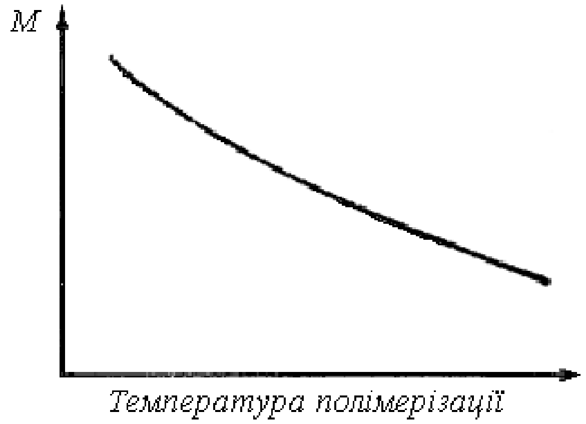



Рис. 11.2. Зміна відносної молекулярної маси полімеру *M* при різній температурі полімеризації

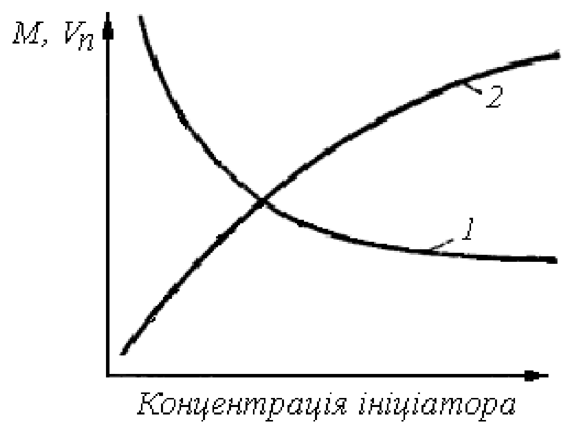



Рис. 11.3. Залежність відносної молекулярної маси *M (1)* і швидкості полімеризації $V_П$ *(2)* від концентрації ініціатора

По механізму утворення полімеру розрізняють радикальну й іонну полімеризацію.

При радикальній полімеризації початок росту ланцюга (ініціювання) відбувається під впливом ініціаторів, тепла, світла, α-, β, γ- випромінювання. При цьому відбувається розрив подвійного зв'язку або розмикання циклів з утворенням радикала, що володіє одним неспареним електроном. Швидкість полімеризації й молекулярна маса полімеру, що утвориться, залежить від вмісту ініціатора (рис. 11.3).

Найбільш часто для ініціювання процесу полімеризації застосовують ініціатори (перекису, гідроперекису, діазосполучення й ін.), які при нагріванні розпадаються з утворенням вільних радикалів.

Для прикладу розглянемо утворення радикалів при розпаді перекису бензоілу:

$$C_6H_5COOOCOC_6H_5 \rightarrow 2C_6H_5COO^*$$

Вільні радикали можуть частково розкладатися з утворенням нового типу радикалів

$$2C_6H_5COO^* \rightarrow 2C_6H_5^* + 2CO_2$$

Радикали в міру свого утворення приєднуються до молекул мономера, даючи початкові активні центри (радикали) полімеризації.

Розглянемо процес полімеризації етилену в присутності перекису бензоіла. Радикал перекису бензоілу активує молекулу етилену, приєднуючи її з утворенням нових активних центрів:

$$2C_6H_5COO^* + CH_2 = C_6H_5COOCH_2CH_2^*$$

При приєднанні молекул етилену до отриманого активного центра, зростаюча молекула полімеру увесь час залишається вільним радикалом до закінчення процесу полімеризації

$$C_6H_5COOCH_2CH_2^* + CH_2 = CH_2 \rightarrow C_6H_5COOCH_2CH_2CH_2CH_2^* + CH_2 = CH_2 \rightarrow$$

$$C_6H_5COOCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2^* + \ldots \quad \text{та.інш.}$$

тобто відбувається ріст ланцюга до утворення макромолекули поліетилену.

У процесі полімеризації можливий й обрив ланцюга полімеризації в результаті рекомбінації (взаємодії вільних радикалів між собою), наприклад

$$C_6H_5COOCH_2CH_2^* + {}^*CH_2CH_2OOCH_5C_6 \rightarrow C_6H_5COOCH_2CH_2CH_2CH_2OOCH_5C_6$$

або диспропорціонування, коли в процесі полімеризації можуть утворитися дві макромолекули, одна з яких буде містити подвійний зв'язок

$$C_6H_5COOCH_2 - CH_2^* + {}^*CH_2 - CH_2OOCH_5C_6 \rightarrow$$

$$\downarrow \underline{\qquad\qquad} \downarrow$$

$$\rightarrow C_6H_5COOCH_2 = CH_2 + CH_3CH_2OOCH_6C_6$$

Обрив ланцюга зростаючої макромолекули може наступати й при взаємодії ланцюга з неактивною молекулою мономера, розчинника або домішки, наприклад

$$... - CH_2 - CH_2 + CH_2 = CH_2 \rightarrow ... - CH_2 - CH_3 + CH_2 = CH$$

Ланцюгова полімеризація може припинитися й у тому випадку, коли макромолекула зі зростаючим ланцюгом зштовхнеться зі стінкою апарата, у якому відбувається процес полімеризації.

Процес ланцюгової полімеризації практично необоротний, причому ступінь полімеризації залежить від співвідношення між швидкостями росту ланцюга і її обриву. Чим вище це співвідношення, тим більший ступінь полімеризації, а, отже, більше й довжина ланцюга макромолекули. Тому що ріст ланцюга макромолекули може зупинитися в будь-який момент часу в результаті різноманітних хімічних перетворень, тобто макромолекули, що утворяться, будуть мати різну молекулярну масу, а кінцевий продукт полімеризації буде характеризуватися полідисперсністю.

Слід зазначити, що при проведенні процесу полімеризації природа ініціатора мало впливає на ріст й обрив ланцюга макромолекули. Однак, ріст ланцюга, а, отже, і молекулярну масу полімеру можна регулювати шляхом підтримки оптимальної температури полімеризації.

Іонна полімеризація, на відміну від радикальної, дозволяє одержати полімери з заздалегідь заданими властивостями. Це порозумівається тим, що процес виникнення ланцюга й приєднання молекул мономера до зростаючого ланцюга відбувається під впливом каталізаторного комплексу, склад і властивості якого можна змінювати, підбираючи відповідні каталізатори й розчинники. При іонній полімеризації активними центрами утворення макромолекул є іони. Залежно від природи застосовуваного каталізатора й заряду іонів, що утворяться, іонна полімеризація підрозділяється на катіонну й аніонну.

*Катіонна полімеризація* протікає в присутності каталізаторів неорганічних кислот, галоідопохідних металів, і неметалів ($AlCl_3$, $BF_3$, $SnCl_4$) і невеликих кількостей сокаталізаторів (вода, органічні кислоти, ефіри).

Розглянемо механізм катіонної полімеризації на прикладі одержання поліізобутилену. При змішуванні каталізатора й сокаталізатора ($BF_3$ и $H_2O$) відповідно утворюється активний каталітичний комплекс мономера,

$$BF_3 + HOH \rightarrow (BF_3OH)^- H^+$$

що вступає у взаємодію з молекулою, з утворенням активного центра, до якого далі приєднується молекула мономера

$$CH_2 = C(CH_3)_2 \xrightarrow{(BF_3OH)^- H^+} CH_3 - \overset{+}{C}(CH_3)_2$$

$$CH_3 - \overset{+}{C}(CH_3)_2 + CH_2 = C(CH_3)_2 \rightarrow CH_3 - C(CH_3)_2 - CH_2 - \overset{+}{C}(CH_3)_2$$

і т. д. до утворення полімеру.

Обрив ланцюга може бути викликаний утворенням подвійного зв'язку в кінцевій ланці макромолекули

$$CH_3-(CH_3)_2-C\;-CH_2-C(CH_3)_2-\;_n-CH_2-\overset{+}{C}(CH_3)-CH_3\xrightarrow[-H^+]{}$$

$$\rightarrow CH_3-(CH_3)_2C\;-CH_2-C(CH_3)_2-\;_n-CH_2-C(CH_3)=CH_2$$

Присутність сокаталізаторів у суміші зменшує енергію активації молекул при полімеризації, що призводить до зниження молекулярної маси полімеру.

Катіонна полімеризація може проходити й у відсутності сокаталиізаторів, але в цьому випадку її проводять при більш високих температурах.

Якщо в якості каталізатору застосовують лужні метали, розчини амідів металів у рідкому аміаку, металоорганічні сполуки й ін., полімеризація мономерів здійснюється по аніонному механізмі. Механізм аніонної полімеризації можна проілюструвати на прикладі полімеризації неграничних сполук у присутності аміду калію

$$KNH_2 \Leftrightarrow K^+ + NH_2^-$$

$$NH_2^- + CH_2 = CHX \rightarrow NH_2CH_2 - \overset{-}{C}HX$$

тобто спочатку під дією каталізатора утвориться активний центр $NH_2CHCHX$, який далі взаємодіє з іншою молекулою неграничної сполуки

$$NH_2CH_2\overset{-}{C}HX + CH_2 = CHX \rightarrow NH_2CH_2CHXCH_2\overset{-}{C}HX \quad \text{та.інш.}$$

Обрив ланцюга може наступити внаслідок реакції ланцюга з розчинником, наприклад

$$NH_2(CH_2CHX)_n\overset{-}{C}HX + NH_3 \rightarrow NH_2(CH_2 - CHX)_n - CH_2CH_2X + \overset{-}{N}H_2$$

При аніонній полімеризації утворяться досить стійкі макромолекули полімеру, які мають назву живучими полімерами, здатними й далі ініціювати процес полімеризації. У цьому складається відмінність аніонної полімеризації від катіонної.

Механізм *ступінчастої полімеризації* істотно відрізняється від механізму ланцюгової полімеризації тим, що утворення полімеру відбувається шляхом послідовного приєднання молекул мономера один до одного. Наприклад, дві молекули мономера, з'єднуючись між собою, утворять димер, який приєднуючи ще одну молекулу мономера, дає тример і т.д. до утворення полімеру. Такі сполуки мономерів здійснюється в результаті переходу атома водню або якої-небудь групи атомів від однієї молекули до іншої. Проміжні продукти, що утворяться, легко можуть бути

виділені. По механізму східчастої полімеризації найчастіше реагують мономери з однотиповими функціональними групами, одні з яких містять рухливий водневий атом, які здатні віддати, а інші – прийняти його. Так одержують поліуретани, епоксидні смоли й ін.

Як приклад розглянемо утворення поліформальдегіду в присутності води:

$$CH_2O + HOH \rightarrow HOCH_2OH$$

$$\uparrow \overline{\qquad\qquad} \downarrow$$

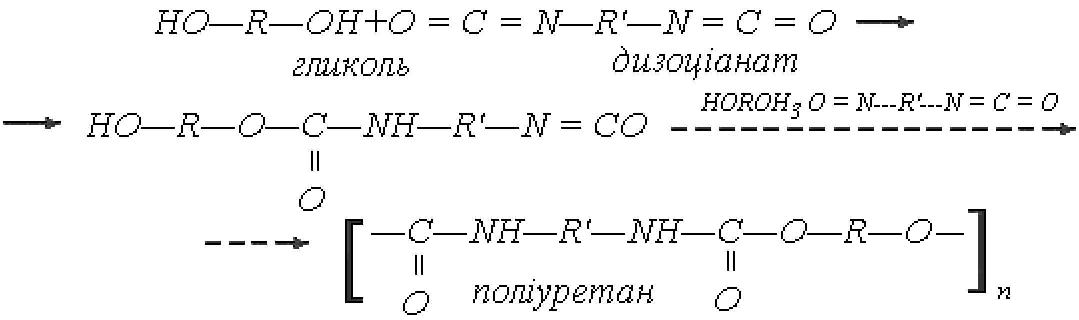
$$HOCH_2OH + CH_2O \rightarrow HO - CH_2 - OCH_2OH$$

$$\uparrow \overline{\qquad\quad} \downarrow$$

$$HOCH_2OCH_2OH + CH_2O \rightarrow HOCH_2OCH_2OCH_2 - OH \quad \text{та.інш.}$$

З наведеної схеми видно, що спочатку формальдегід приєднує воду, при цьому створюється функціональна група з легкорухливим атомом водню, а потім відбувається приєднання молекул формальдегіду за рахунок переходу атома водню від однієї молекули до іншої.

Прикладом східчастої полімеризації поліфункціональних речовин з різнотипними функціональними групами може служити утворення поліуретанів з діізоціанатів і гликолей:




Максимальна молекулярна маса полімеру досягається при еквимолекулярному співвідношенні компонентів. Процеси полімеризації ведуть при нагріванні суміші вихідних речовин.

**Сополімеризація –** процес спільної полімеризації двох або декількох мономерів, що відрізняються за хімічним складом. Сополімеризація більш складний процес, чим полімеризація, тому що в цьому випадку спостерігається вплив кожного з мономерів на активність кожного з них.

Процес сополімеризації багато в чому аналогічний процесу полімеризації, однак має ряд особливостей;

1) сополімеризація легше протікає між молекулами мономерів, близьких за будовою;

2) ряд мономерів не здатні утворювати полімери, але легко можуть сополімеризуватися з мономерами іншого складу.

Змінюючи концентрацію мономерів, можна одержувати полімери, що характеризуються певними властивостями: розчинністю, еластичністю,

необхідною температурою розм'якшення, здатністю офарблюватися й ін. Так, при збільшенні вмісту вінілацетатніх груп у поліетиленовому ланцюзі еластичність сополімеру зростає в порівнянні з еластичністю поліетилену.

У макромолекулі сополімера елементарні ланки різних мономерів можуть правильно чергуватися один з одним, наприклад,

$$nA + nB \rightarrow \ldots\text{–A–B–A–B–A–B–}\ldots$$

Але найчастіше елементарні ланки розташовуються в макромолекулі хаотично, тобто сополімери мають нерегулярну будову. Таке чергування окремих ланок мономерів у ланцюзі макромолекули обумовлено різною швидкістю полімеризації окремих мономерів, причому вміст більш активного мономера в макромолекулі вище, ніж менш активного, що веде до зміни складу реакційної суміші, а отже, до зміни складу сополімера. Тому можливість регулювання властивостей одержуваного продукту при звичайних способах сополімеризації скрутна.

Для одержання високомолекулярних сполук із певними властивостями застосовують спеціальні методи сополімеризації, що призводять до одержання щеплених сополімерів і блок-сополімерів (рис. 11.4).

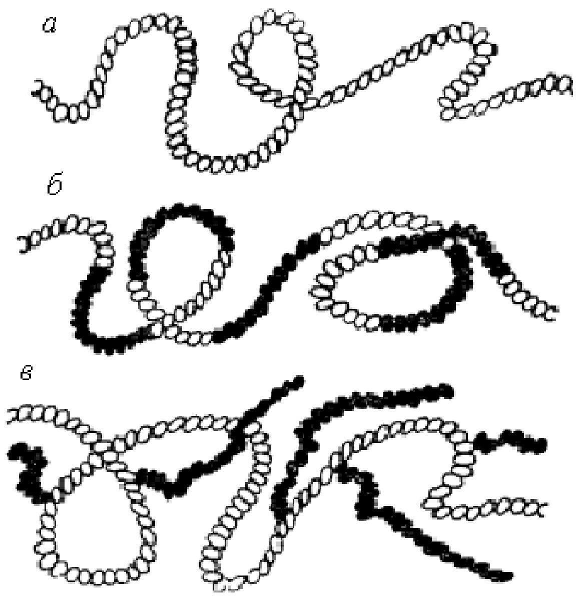
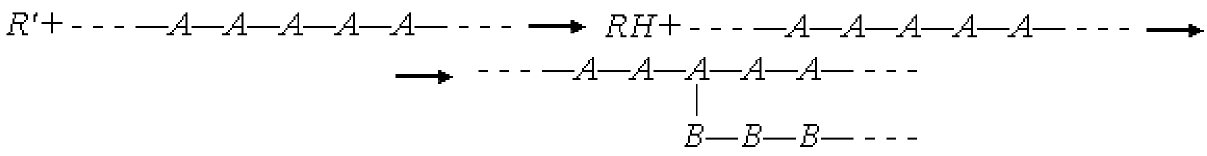
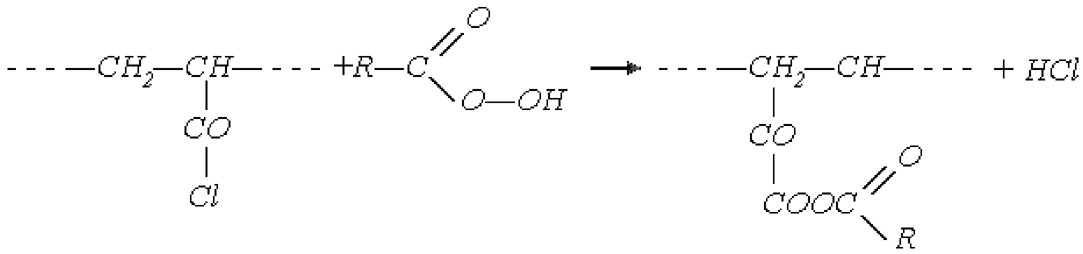


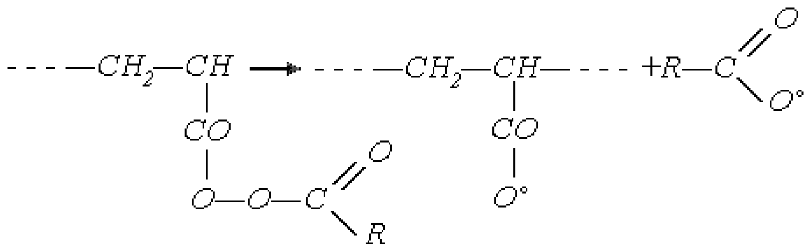

Рис. 11.4 Схема ланцюгів звичайного полімеру *(а)* блок-сополімеру *(б)* і щепленого сополімеру *(в)*

*Щеплені сополімери одержують декількома методами. В основі першого методу лежить реакція передачі ланцюга з перетворенням макромолекул полімеру* $(–A–)_n$ у макрорадикала. При наявності в реакційній суміші легко, що розпадається на радикалів ініціаторів, і мономер *B* процес утворення щеплених полімерів протікає за наступною схемою:



По другому методі в полімер уводять групи що легко розпадаються, наприклад, перекисні. При нагріванні або опроміненні утвориться щеплення мономера





Мономер прищеплюється по місцю розпаду перекисних зв'язків.

Щеплені сополімери можна одержати й при наявності в ланцюзі макромолекул подвійних зв'язків. Таким способом прищеплюють до натурального каучуку бічні ланцюги полістиролу, полівінілхлориду й ін.

*Блок-сополімери* – полімери, у макромолекулу яких входять блоки окремих ланок полімерів

$$nA + mB \rightarrow \ldots\text{–A–A–B–B–A–A–B–B–}\ldots$$

Блок-сополімери одержують шляхом перетворення одного полімеру в макрорадикал з наступним приєднанням до нього ланок іншого полімеру.

Перетворення молекул у радикали відбувається під впливом тепла, опромінення, ультразвуку, механічних впливів. Якщо розщеплення макромолекули йде з утворенням макрорадикалів у присутності мономера *B*, то відбувається ініціювання мономера з утворенням блок-сополімерів і щеплених сополімерів, тому що активні центри виникають не тільки на кінцях, але й у середині ланцюга. Кінцевий продукт містить, крім сополімеру, гомополімер $(–B–)_m$ і вихідний полімер $(–A–)_n$.

Макрорадикали одержують і при введенні в полімер кінцевих груп, легко утворюючих вільних радикалів (наприклад, у присутності галогеналкилів). Отримані макромолекули при опроміненні утворять радикал за схемою:

$$\mathrm{Br(-CH_2-CHR-)_n-CBr_3 \rightarrow Br\ -CH_2-CH-R-\ _n-\overset{*}{C}Br_2+\overset{*}{B}r}$$

Ці радикали ініціюють полімеризацію мономера $CX_2$=$CH_X$ з утворенням блок-сополімера

$$Br(-CH_2-CHR-)_n-CBr_2-(-CH_2-CHX-)_m$$

Для блок-сополімеризації по методу взаємодії кінцевих функціональних груп використають низькомолекулярні полімери (ступінь полімеризації 10 – 50). Так, наприклад, одержують поліміри, що містять на кінцях тільки карбоксильні або гідроксильні групи, або аміно- або карбоксильні групи.

Блок-сополиімери одержують і при використанні так званих "живучих" полімерів, що представляють собою сполуки, у макромолекулі яких кінцеві групи мають вільного активного радикала. При додатку до такого полімеру мономера, здатного полімеризуватися, відбувається ріст ланцюга, що призводить до утворення блок-сополімера.

Полімеризацію мономерів проводять у блоці (або в масі), у розчині, в емульсії й суспензії (краплинна або бісерна полімеризація).

При періодичному способі *блокової полімеризації* мономер, очищений від домішок, змішується з іншими компонентами (каталізатором, ініціатором, пластифікатором) і завантажується в реактор, що потім нагрівається до строго певної температури. У міру утворення полімеру концентрація мономера зменшується, а в'язкість середовища зростає через збільшення концентрації полімеру в мономері. Реакція полімеризації відбувається з виділенням тепла, тому для одержання полімеру з необхідною молекулярною масою варто підтримувати певну температуру, тобто інтенсивно охолоджувати форми, що представляє в цьому процесі більші труднощі. Як правило, через місцевий перегрів одержуваний полімер має високу полідисперсність. Цим методом одержують полімери у вигляді блоків, листів і т.п.

При безперервній блоковій полімеризації рідкий або газоподібний мономер безупинно надходить у реактор, а полімер, що утвориться, безупинно виводиться з реактора у вигляді розплаву.

Блоковим методом одержують полістирол, поліетилен, поліпропілен, натрій-бутадієновий каучук й ін.

*Полімеризацію в розчинниках* проводять двома шляхами. По першому з них підбирають такий розчинник, у якому розчиняється як мономер, так і полімер, що утвориться в процесі полімеризації. Одержуваний лак (розчин полімеру в розчиннику) може використовуватися відразу як готовий продукт. У тих випадках, коли необхідно з лаку виділити полімер, його осаджують.

Другий шлях – це полімеризація в розчиннику, що розчиняє тільки мономер, але не розчиняє полімер. У міру утворення полімер випадає в осад, і відфільтровується. Такі полімери однорідні по складу, тому що в процесі їх одержання вдається строго підтримувати оптимальну температуру. Даним способом одержують бутвар, полівінілацетат й ін.

Слід зазначити, що при полімеризації в розчинниках велике значення для величини молекулярної маси й швидкості полімеризації має концентрація мономера (рис. 11.5 ) і тип розчинника.

*Емульсійний, або латексний* спосіб полімеризації складається з мономеру, змішаного з ініціатором (розчинним у воді), емульгатором, регулятором рН і поверхневого натягу, при перемішуванні перетворюється в дрібні крапельки, зважені в іншій рідині, найчастіше, у воді. Присутність емульгатора в суміші робить емульсію не тільки стійкою, але й істотно впливає на механізм полімеризації. Чим вище диспергируюча здатність емульгатора (більше часток мономера в 1 см$^3$ емульсії), тим вище швидкість полімеризації.

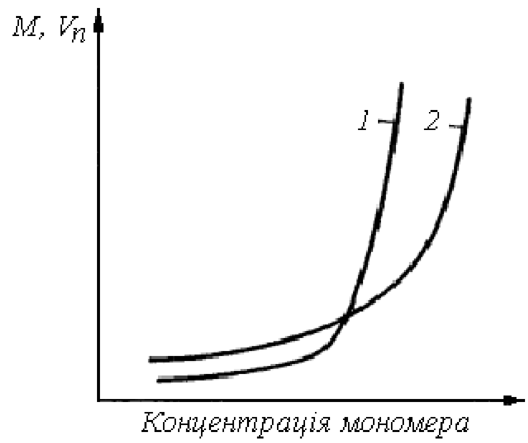



Рис. 11.5. Залежність швидкості полімеризації $V_П(1)$ і відносної молекулярної маси *М(2)* від концентрації мономера

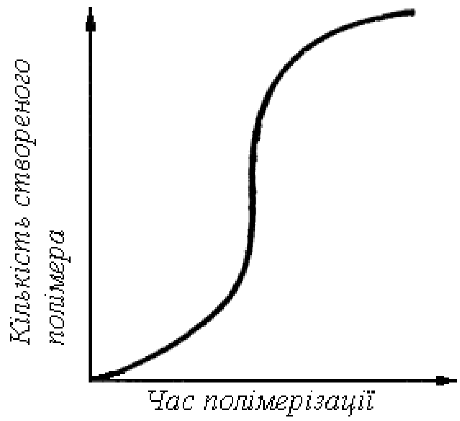



Рис. 11.6. Вплив часу полімеризації на кількість полімеру, що утворився

Отримані емульсії нагріваються до температури реакції, у результаті чого відбувається полімеризація мономера. Кількість полімеру, що утворився, залежить від часу полімеризації (рис. 11.6). При цьому способі тепло, що легко виділяється, полегшує одержання більш однорідного полімеру з меншою полідисперсністю, ніж полімер, одержаний блоковим способом. Недоліком цього способу є труднощі виділення емульгатора, тому одержуваний полімер має низькі діелектричні властивості.

*Суспензійна (бісерна)* полімеризація полягає в тому, що мономер диспергують у нерозчинному або погано розчинному середовищі, найчастіше, у воді. Для ініціювання процесу полімеризації застосовують

водонерозчинні ініціатори, наприклад перекис бензоілу, але добре розчинні в мономері. Як стабілізатори емульсії застосовують водяний розчин полівінілового спирту й ін.

Бісерна полімеризація протікає самостійно у великій краплі мономера розміром від 0,05 до 0,3 см, на відміну від розміру Краплі при емульсійній полімеризації (від $10^{-3}$ до $10^{-4}$ см). Полімер, що утворився, виділяється у вигляді гранул, розмір яких залежить від розміру вихідних крапель, природи й кількості стабілізатора. Відділений від води фільтруванням полімер направляється на використання.

**Поліконденсація –** процес утворення високомолекулярної сполуки – полімеру – у результаті взаємодії мономерів між собою; при поліконденсації поряд з полімером виділяються низькомолекулярні побічні продукти (вода, аміак, двоокис вуглецю й ін.). У реакцію поліконденсації вступають мономери з бі- і багатофункціональними зв'язками. Якщо в реакції поліконденсації беруть участь однакові молекули, що містять дві різні реакційні групи, такий процес поліконденсації називається гомополіконденсацією, наприклад, поліконденсація амінокислот:

$$H_2N-(CH_2)_6-COOH+H_2N-(CH_2)_6COOH\rightarrow$$

$$\rightarrow H_2O+H_2N(CH_2)_6CONH(CH_2)_6COOH$$

$$H2N(CH2)6CONH(CH2)6COOH+H2N(CH2)6COOH\rightarrow$$

$$\rightarrow H_2O+H_2N(CH_2)_6CONH(CH_2)_6CONH(CH_2)_5COOH$$

і т.д. до утворення полімеру $[-HN(CH_2)_6-CO-]_n+(n-1)H_2O$.

Поліконденсація мономерів різного хімічного складу одержала назву гетерополіконденсація. Прикладом гетерополіконденсації може служити процес утворення полімеру при взаємодії себацінової кислоти й гексаметилендіаміну

$$HOOC(CH_2)_8COOH+H_2N(CH_2)_6NH_2\rightarrow$$

$$\rightarrow H_2O+HOOC(CH_2)_3CONH(CH_2)_6NH_2$$

$$HOOC(CH_2)_3CONH(CH_2)_6NH_2+HOOC(CH_2)_3COOH\rightarrow$$

$$\rightarrow HOOC(CH_2)_3CONH(CH_2)_6NHOC(CH_2)_3COOH+H_2O$$

і т. д. до $[-OC-(CH_2)_8CONH(CH_2)_6NH-]_n+(n-1)H_2O$.

Ступінь поліконденсації залежить від чистоти й співвідношення вихідних речовин, температури й часу поліконденсації (рис. 11.7 ).

При розгляді процесу поліконденсації можна зробити висновок, що ріст ланцюга макромолекули відбувається східчасто, причому проміжні продукти, що утворяться, мають стабільність і можуть бути виділені. Слід також зазначити, що при поліконденсації одночасно можуть протікати процеси деструкції (особливо при підвищених температурах), що призводить до зменшення розміру макромолекули, тому що довгі макромолекули легше піддаються розкладанню, чим короткі.

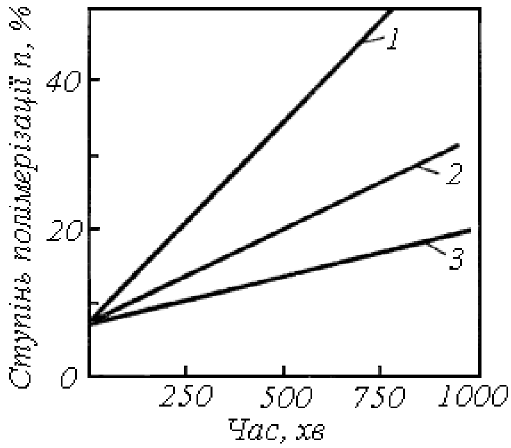



Рис. 11.7. Залежність ступеня полімеризації *n* від часу поліконденсації гексаметилендиаміду з себациновою кислотою при різній температурі:
*1* – при 185 °С; *2* – при 167 °С; *3* – при 145 °С

Залежно від складу вихідних мономерів полімери, що утворяться при поліконденсації, можуть мати лінійну (поліаміди, поліефіри й ін.) і просторову будова (амінопласти, фенолоформальдегідні смоли й ін.).

При поліконденсації велику увагу варто приділяти збереженню певного співвідношення вихідних мономерів. При порушенні цієї умови поліконденсація може припинитися на ранніх стадіях, і полімер заданої молекулярної маси не утвориться внаслідок приєднання до обох кінців макромолекул однакових реакційних груп. Отже, якщо число молів одного мономера перевищує число молів іншого, або навпаки, то надлишок одного з мономерів призведе до зниження молекулярної маси, тобто ступінь поліконденсації *n* буде визначатися надлишком даного мономера

$$n = 100/q$$

де $q$ – надлишок одного з мономерів, % (мол.)

Особливу увагу на процес поліконденсації визначають каталізатори й температура. При підвищенні температури процес поліконденсації зрушується убік утворення полімеру, тому що в цих умовах прискорюється видалення із зони реакції низькомолекулярних продуктів, що утворяться в процесі синтезу.

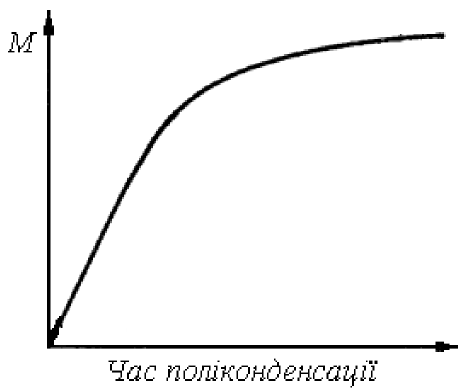



Рис. 11.8. Залежність молекулярної маси полімеру *M* від часу поліконденсації

Причому молекулярна маса полімеру при поліконденсації залежить від повноти видалення низькомолекулярних продуктів, що видно з наступного рівняння

$$n = \sqrt{K / a}$$

де *n* – середній ступінь поліконденсації; *K* – константа рівноваги; α – кількість води або іншого продукту в системі, % (мол.).

Молекулярна маса полімеру, що утвориться, крім того, залежить від часу поліконденсації (рис. 11.8 ), тобто від тривалості перебування полімеру в зоні високих температур.

Поліконденсацію проводять як у присутності каталізаторів (фенолоформальдегідні, карбамідні смоли й ін.), так і без них (поліаміди й ін.). Залежно від властивостей каталізатора одержують полімери з різними властивостями. Так, при взаємодії формальдегіду й фенолу в присутності кислого каталізатора утворяться плавкі новолачні фенолоформальдегідні смоли, тоді як у присутності лужного каталізатора й надлишку формальдегіду – термореактивні смоли резольного типу.

Поліконденсацію можна проводити в розплаві, у розчині, на границі розподілу двох фаз, у твердій фазі.

*Поліконденсація в розплаві* застосовується тоді, коли вихідні мономери й одержуваний полімер можуть тривалий час піддаватися впливу температури без розкладання в розплавленому стані. Цим методом вдається одержувати полімери високої якості (поліефіри, поліаміди й ін.). Технологія одержання полімерів полягає в наступному. Вихідні мономери змішуються й нагріваються в реакторі протягом декількох годин в атмосфері інертного газу для попередження їх окислювання. Наприкінці процесу поліконденсації з метою повного видалення низькомолекулярних сполук зі смоли в реакторі утворюється вакуум. Одержуваний продукт направляється на подальше використання.

*Поліконденсацію в розчині* проводять у тих випадках, коли утвориться полімер і вихідні мономери розкладаються при температурі плавлення. Тоді процес здійснюють у розчинниках, які розчиняють вихідні мономери й полімер, що утвориться, або в розчинниках, у яких розчиняються тільки мономери, що беруть участь у реакції. При нагріванні суміші взаємодія мономерів між собою протікає з досить великою швидкістю, і реакція може бути доведена до високого ступеня перетворення мономерів.

Поліконденсація в розчині проводиться в більше м'яких температурних умовах, що виключає місцеві перегріви суміші, не вимагає застосування вакууму й інертного газу, а отже, і складної апаратури. Однак при використанні цього методу необхідно готовити розчини мономерів, регенерувати розчинник (відмивати від полімеру, фільтрувати, сушити й т.д.).

*Поліконденсація на поверхні розподілу фаз* проводиться у двох рідинах, що не змішуються, у яких окремо розчинені мономери. Найчастіше однією з рідин, що не змішуються, є вода, а іншої – рідина, що не змішується з водою

й інертна до мономерів, наприклад, вуглеводні. Синтез полімеру відбувається на границі розподілу водної й вуглеводневої фаз. Для прискорення процесу синтезу (для створення більш повного контакту між мономерами) застосовують перемішування. По закінченні процесу полімер відфільтровують, промивають і сушать.

Поліконденсація на поверхні розподілу двох фаз іде дуже швидко навіть при низьких температурах й атмосферному тиску, тому що продукти, що утворюються, виділяються зі сфери реакції. Цим способом можна одержувати також полімери з високою температурою плавлення. Однак, застосування його в промисловості досить обмежене.

### 11.2. Типи високомолекулярних сполук

Властивості високомолекулярних сполук залежать від багатьох факторів: середньої молекулярної маси, хімічного складу, будови макромолекул, стану речовини й ін.

Особливий вплив на властивості полімерів робить середня молекулярна маса: при збільшенні цього показника до певної межі поліпшуються міцні властивості (рис. 11.9 ), підвищується стійкість до впливу високих і низьких температур. Так, з ростом молекулярної маси полістиролу від 31200 до 62400 температура його розм'якшення збільшується від 105 до 180°С.

Міцностні властивості полімерів залежать і від числа поперечних зв'язків *N* між молекулярними ланцюгами (див. рис. 11.1 ), тобто від ступеня отвердіння. Світлостійкість матеріалів можна підсилити введенням у макромолекулу полімеру фтору або нитрильної групи –*CN*.

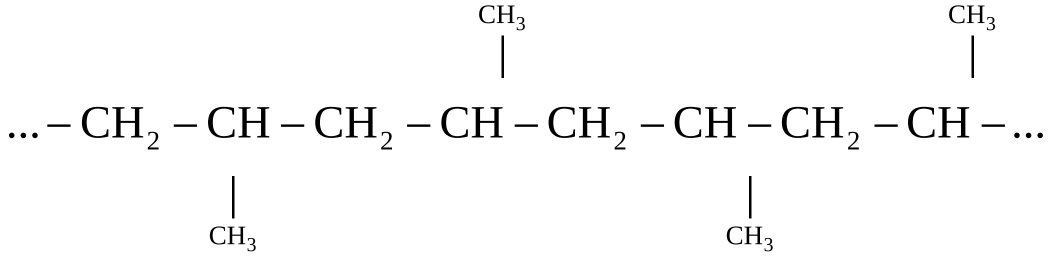
Для одержання негорючих полімерних матеріалів і матеріалів, стійких до впливу кислот і лугів, застосовують мономери, що містять фтор і хлор.

Властивості полімерів з однаковою геометричною формою макромолекули залежать від їх хімічного складу. Так, поліаміди мають більш високу межу міцності при розриві, більш високу температуру плавлення й еластичність у порівнянні з поліуретанами.

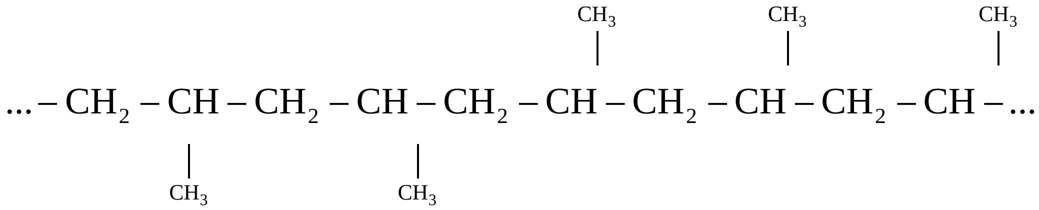
Різне просторове розташування атомів або груп атомів у макромолекулі при однаковому хімічному складі різко впливає на властивості полімерів. Застосовуючи комплексні каталізатори, що складаються з металоорганічних сполук $Al(C_2H_5)_3$ і хлоридів металів змінної валентності (наприклад, $TiCl_3$, $TiCl_4$), одержують полімери зі строго певним розташуванням бічних груп у ланцюзі макромолекули. Такі сполуки називаються стереорегулярними. Їх підрозділяють на ізотактичні й синдіотактичні. В ізотактичних полімерів бічні групи розташовані тільки по одну сторону ланцюга, наприклад, у поліпропілені

$$... –CH_2–CH–CH_2–CH–CH_2–CH–…$$

У синдіотактичних полімерів бічні групи чергуються по обидві сторони молекулярного ланцюга в суворому порядку




Треба, щоб будова макромолекули стереорегулярних полімерів різко відрізнялася від будови атактичних полімерів, у яких метильні групи безладно розташовані уздовж осі макромолекули



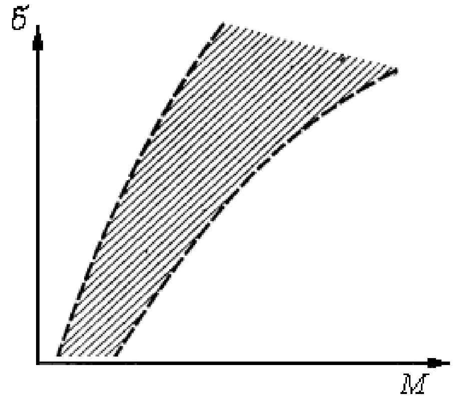




Рис. 11.9. Зміна межі міцності полімеру при розриві *σ* залежно від молекулярної маси *M*

Правильне чергування метильних або інших груп у стереорегулярних полімерів забезпечує одержання матеріалу із кращими фізико-механічними властивостями. Такі полімери мають більш високу температуру пом'якшення й низьку розчинність у порівнянні з атактичними полімерами.

Великий вплив на властивості полімерів робить форма макромолекул (витягнуті, вигнуті, сферичні, розгалужені), рис. 11.10. Чим більше витягнута й менш розгалужена макромолекула полімеру, тим вища в'язкість його розчину, нижче його розчинність і вище міцностні властивості. На властивості полімерів впливає й орієнтація макромолекул: чим більше орієнтовані молекули в певному напрямку, тим вище їх механічні властивості в порівнянні з властивостями неорієнтованих макромолекул.

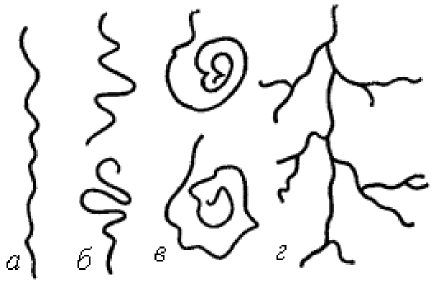



Рис. 11.10. Форми макромолекул:
*а* – витягнута; *б* – вигнута; *в* – згорнута; *г* – розгалужена

Хімічна стійкість полімерів залежить від багатьох факторів. Полімери парафінового ряду досить індиферентні до хімічної взаємодії, тому полімери, у яких макромолекули складаються з вуглецевих ланцюгів, наприклад, поліетилен, поліізобутилен, стійкі до дії кислот, лугів, розчинів солей і слабких окислювачів. Введення в поліетиленовий ланцюг замісників, наприклад, гідроксильної групи, призводить до послаблення стійкості до корозії. Так, полівініловий спирт руйнується під дією води, кислот і лугів. Виключення становлять сполуки, у яких водень у поліетиленовому ланцюзі заміщений фтором або хлором. Такі полімери, як політетрафторхлоретилен і полівінілхлорид й ін., стійкі до дії лугів, кислот, розчинів солей й, певною мірою, до окислювачів.

Гетероцепні полімери, у яких окремі структурні ланки з'єднані між собою зв'язками типу $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-O-$, $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{N}}.$ $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-S-$ піддаються впливу хімічних реагентів.

Розчинність полімерів у розчинниках також різна. Неполярні полімери (поліетилен, поліізобутилен, полістирол) набухають або розчиняються в неполярних, але стійкі в полярних розчинниках (вода, спирти).

Полімери, що містять полярні групи, наприклад, гідроксильні (–OH) або карбоксильні (–COOH), стійкі в неполярних речовинах (бензин, бензол), але набухають або розчиняються в полярних розчинниках (фенол, вода, спирти). Наявність у макромолекулі подвійних зв'язків знижує стійкість таких полімерів при впливі хімічних реагентів й, особливо, окислювачів.

Фізико-хімічні властивості полімерів лежать в основі вибору матеріалу для виготовлення виробів всілякого призначення. При виготовленні й застосуванні виробів варто враховувати характер і величину деформації полімеру під впливом зовнішніх зусиль. Деформація в полімерах може бути викликана зміною міжатомних відстаней (пружна деформація), здатністю макромолекул змінювати свою форму (високоеластична деформація), а також переміщенням молекул полімеру відносно один одного (пластична деформація). Пластична деформація необоротна, тобто зберігається й після зняття навантаження.

По видах деформацій, що виникають у полімерах під дією зовнішніх зусиль при кімнатній температурі, їх підрозділяють на тверді полімери, для яких характерна пружна деформація: еластичні полімери, або еластоміри, яким, крім пружної деформації, властиві й високоеластична деформація й текучі полімери, близькі по властивостях до звичайних рідин.

Властивості полімерів залежать від їх будови, тому що полімери можуть перебувати в аморфному або кристалічному стані, або містити аморфні й кристалічні фази. Співвідношення між кристалічними й аморфними фазами в полімері характеризується ступенем кристалічності. Кристалічну структуру можуть мати полімери, макромолекули яких суворо регулярної лінійної структури, або полімери з рідкосітчастою будовою. Полімерам, що мають кристалічну будову, властива більш висока температура плавлення, поліпшені механічні й хімічні властивості в порівнянні з аморфними полімерами.

При нагріванні тверді полімери спочатку переходять в еластичний, а потім у в’язкотекучій стан. Температура переходу полімеру з твердого стану в еластичний, або навпаки, одержала назву температури склування $Tc$, а у в’язкотекучій – температури плинності $T_T$. Тверді полімери найчастіше застосовуються при одержанні складних пластмас; еластичні – для каучуков і деяких гум, а для волокон використаються полімери, що характеризуються помірною деформацією при відносно більших зусиллях.

Полімери сітчастої будови не придатні для формования виробів, тому що вони не плавляться, не розчиняються й не розм'якшуються. Вироби з них можна готовити тільки механічною обробкою, що призводить до великої витрати матеріалу й збільшує вартість виробів, тому при синтезі прагнуть одержувати полімери лінійної структури, або зберігають в готовому виробі, або переходить під дією тепла або хімічних реагентів у просторову структуру в процесі переробки. Як вказувалося вище, полімери під дією кисню повітря, температури й інших факторів втрачають свої первісні властивості. Так, каучуки можуть повністю руйнуватися при тривалому зберіганні. Особливо сильно піддані впливу кисню повітря полімери аморфної будови. Для гальмування або повного придушення процесів окислювання до складу полімерів уводять малі кількості речовин – стабілізаторів, або антиоксидантами.

Антиоксиданти, що є присутнім у полімері, самі не реагують, але з'єднуючись із радикалами, що утворяться в процесі окислювання полімеру, сповільнюють реакцію окислювання. Отже, антиоксиданти необхідно вводити в полімер до початку окислювання. Найбільше застосування при стабілізації полімерів знаходять ароматичні аміни (феніл-$\beta$-нафтиламін, суміші гомологів і похідних дифеніламіну), бутилфенол, фосфіти, феноли й ін. Найбільш дешевим й універсальним стабілізатором гум є сажа.

Високомолекулярні сполуки є основою для одержання полімерних матеріалів. Найбільш широке застосування в техніці із цих матеріалів знаходять пластичні маси, хімічні волокна, целюлоза, лаки, плівки й ін.

**Високомолекулярні сполуки**

Високомолекулярні сполуки (ВМС) – хімічні речовини, молекулярні маси яких становлять величину від декількох сотень до десятків мільйонів вуглецевих одиниць. До складу молекул ВМС (макромолекул) входять десятки й тисячі атомів, зв'язаних один з одним силами основних валентностей.

Високомолекулярні сполуки (полімери), до яких відносяться целюлоза, каучуки, пластмаси, хімічні волокна, лаки, клеї, плівки й т.п. , відіграють важливу роль у створенні різноманітних матеріалів і виробів.

Застосування полімерів у новій техніці обумовлено досить коштовним сполученням властивостей (висока механічна міцність, мала щільність, стійкість в агресивних середовищах, еластичність і пружність, зносостійкість і т.д.) з високою технологічністю, а також доступністю й розмаїтістю вихідної сировини. Технічний прогрес у сучасному машинобудуванні, авіа - і суднобудуванні, радіоелектроніці, ракетної й атомної промисловості, в освоєнні, космосу й т.п. нездійсненний без полімерних матеріалів. Рішення багатьох актуальних народногосподарських завдань – підвищення якості, надійності й довговічності виробів, боротьба з корозією металів, економія металів, збільшення сільськогосподарської продукції й т.п. – безпосередньо пов'язане із застосуванням високомолекулярних сполук. Потреба в полімерних матеріалах породжує створення нових прогресивних способів їх одержання й переробки.

### 11.3. Склад й основні властивості ВМС

Властивості ВМС визначаються хімічним складом, будовою, взаємним розташуванням молекул (так називаною надмолекулярною структурою) у конденсованій фазі. Залежно від цих факторів властивості ВМС можуть мінятися в дуже широких межах. Переважну більшість ВМС одержують із низькомолекулярних сполук – мономерів, які здатні завдяки наявності ненасичених зв'язків поєднуватися в ланцюжки – полімеризуватися.

Число таких повторюваних елементарних ланок (табл. 11.1) визначає довжину ланцюга високомолекулярної сполуки й називається ступенем полімеризації.

Ступінь полімеризації в ході реакції зростає й може досягти значної величини. Тому різні макромолекули мають різний склад, і в загалі полімер характеризується середнім значенням $n$. Саме тому на відміну від низькомолекулярних сполук полімери не є індивідуальними речовинами зі строго певними фізичними константами й, зокрема, з певною молекулярною масою. Вони представляють собою суміш макромолекул однакової будови, але з різною молекулярною масою; таку суміш важко розділити на індивідуальні речовини.

Молекулярна маса полімеру $M$ є величина середньостатистична, вона дорівнює множення молекулярної маси елементарної ланки $m$ на ступінь полімеризації $n$:

$$M = mn. \quad (11.1)$$

Таблиця 11.1Мономери й повторювані ланки деяких ВМС

| | | |
|---|---|---|
| $CH_2=CH_2$ | $–CH_2–CH_2–$ | Поліетилен |
| $CH_2=CH$<br>\|<br>$Cl$ | $–CH_2–CH$<br>\|<br>$Cl$ | Полівінілхлорид |
| $CH_2=CH$<br>\|<br>$CN$ | $–CH_2–CH$<br>\|<br>$CN$ | Поліакрилонітрил |
| $CH_2=CH$<br>\|<br>$C_6H_5$ | $–CH_2–CH$<br>\|<br>$C_6H_5$ | Полістирол |
| $CH_2=C–CH_3$<br>\|<br>$CH_3$ | \|<br>$–CH_2–C–CH_3$<br>\|<br>$CH_3$ | Поліізобутилен |
| $CH_2=CH\text{-}CH=CH_2$ | $–CH_2–CH=CH\text{-}CH_2$ | Полібутадієн |
| $CF_2=CF_2$ | $–CF_2–CF_2–$ | Політетрафторетилен (фторпласт – 4) |
| $OC(CH_2)_5NH$ | $–C–(CH_2)_5–N–$<br>‖ \|<br>O H | Полікапролактам (капрон) |
| $Cl_2P\equiv N$ | $Cl$<br>\|<br>$–P=N–$<br>\|<br>$Cl$ | Поліфосфонітрилхлорид |

Для ВМС, наприклад, з лінійною структурою характерні деякі загальні властивості: 1) здатність утворювати міцні анізотропні високоорієнтовані волокна; 2) давати більше оборотні деформації, що довгостроково розвиваються, і що характеризуються малими значеннями модуля пружності; 3) розчинятися в більшому або меншому ступені в деяких розчинниках.

Здатністю до волокноутворенні володіють багато лінійних полімерів, що добре розчиняються в різних розчинниках й утворюють так називані прядильні розчини, а також деякі ВМС із розгалуженою структурою, які здатні плавитися без розкладання.

Розчинення полімерів, у тому числі й при утворенні прядильних розчинів, як правило, починається з процесу їх набрякання, тобто проникнення молекул розчинника усередину молекули полімеру. При цьому відбувається сильне збільшення обсягу полімерної маси, яке характеризує ступінь набрякання полімеру:

$$\alpha = (G - G_0)/G_0 \quad (11.2)$$

де $G_0$ и $G$ – маса полімеру до та після набрякання.

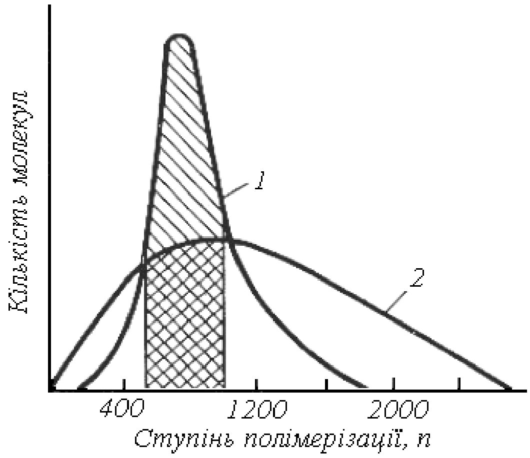



Рис. 11.11. Розподіл молекул по ступені полімеризації:
*1* – нітроцеллюлоза; *2* – полістирол

Обсяг високомолекулярної речовини при набряканні може збільшуватися в 10 – 15 разів. У техніці процес набрякання має дуже велике значення (текстильна, харчова, фармацевтична, шкіряна й інша галузі хімічної промисловості). Швидкість реакції набрякання оцінюють по рівнянню реакції першого порядку:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k(\alpha_{max} - \alpha_\tau), \quad (11.3)$$

де *k* – константа швидкості набрякання, що залежить від природи полімеру й розчинника, а також температури; $\alpha_{макс}$ – ступінь граничного набрякання; $\alpha_\tau$ – ступінь набрякання до моменту часу τ.

Інтегруючи рівняння (11.3), можна одержати рівняння для константи швидкості набрякання

$$k = \frac{1}{\tau}\ln\frac{\alpha_{max}}{\alpha_{max} - \alpha_\tau}. \quad (11.4)$$

Набряклі полімери іноді досить швидко розчиняються далі в розчиннику; таким чином, час готування розчину полімеру визначається в основному часом його набрякання.

Набрякання ВМС обумовлює виникнення високого тиску – тиску набрякання. Воно залежить від природи полімеру, розчинника й температури й може бути знайдене по рівнянню Позняка

$$p = p_0c^3 \quad (11.5)$$

де $p_O$ – константа, що залежить від природи полімеру, розчинника й температури; *c* – концентрація сухого полімеру в набряклому холодці.

Варто мати на увазі, що *p* може досягати дуже великих значень –

декількох МПа.

Зі збільшенням молекулярної маси зменшується розчинність полімеру, підвищується температура його пом'якшення й плавлення, зростає міцність. Міцність полімеру пов'язана також з його здатністю до кристалізації (кристалічністю). Під кристалічністю полімерів розуміється паралельне, упорядковане розташування ланцюгів, що утворюють кристалічні ділянки. Такі кристалічні ділянки в макромолекулі пов'язані з аморфними, які характеризуються неупорядкованим розташуванням ланцюгів. Відношення кристалічної частини до аморфного називається ступенем кристалічності й виражається у відсотках. Зі збільшенням ступеня кристалічності підвищуються міцність і твердість полімеру.

В основі класифікації високомолекулярних сполук лежать багато ознак: походження, хімічний склад основного ланцюга, структура макромолекул, метод одержання, відношення до нагрівання й ін.

По походженню розрізняють природні, штучні й синтетичні полімери.

**Природні полімери** входять у процесі біосинтезу в клітках живих і рослинних організмів. Прикладами таких ВМС є целюлоза, крохмаль, різні білки й амінокислоти, ферменти, гормони. За допомогою екстракції, дробового осадження й інших методів вони можуть бути виділені з тваринної й рослинної сировини. У наш час досягнуті більші успіхи в синтезі, наприклад, білкових сполук, що відкриває широкі перспективи в забезпеченні людства повноцінним білковим раціоном, а тварин кормами. Це дозволить також створювати принципово нові лікарські препарати.

Штучні полімери одержують із природних матеріалів шляхом виділення, очищення й переробки природних полімерів. Таким чином, технологічний процес, як правило, не міняє властивостей відносно ВМС, а пов'язаний з їх виділенням у найбільш чистому виді. До цього типу полімерів відносяться целюлоза, лігнін, різні білки, нуклеїнові кислоти, натуральний каучук, вовна, шовк й ін.

Синтетичні полімери роблять із різних низькомолекулярних сполук із ненасиченими зв'язками, напруженими циклами, рухливими функціональними групами, завдяки яким ці низькомолекулярні сполуки й здатні поєднуватися в лінійні ланцюги різної довжини або блоки різної розгалуженості й ступеня сшитості в тривимірні макромолекули. Так одержують численні полімерні матеріали – поліетилен, поліоксиетилен, полістирол, поліакрилонітрил, каучук, капрон й ін.

**За хімічним складом** основного ланцюга полімери ділять на карбоцепні, гетероцепні й елементорганичні.

Карбоцепні полімери містять в основному ланцюзі ланки у вигляді вуглецю:

```
            |   |   |   |   |   |
вуглецю: –C – C – C – C – C – C –
            |   |   |   |   |   |
```

Відгалуження ж від основного ланцюга представляють собою атоми водню, галогени, алкильні або гідроксильні групи й ін. Прикладами

карбоцепних полімерів можуть служити: поліетилен $[–CH_2–CH_2–]_n$, політетрафторетилен (фторопласт) $[–CF_2–CF_2–]_n$, полібутадієнстирольний каучук

$$\left[\begin{array}{l} -CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH- \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\; C_6H_5 \end{array}\right]_n$$

Гетероцепні полімери мають в основному ланцюзі атоми вуглецю, що чергуються з атомами кисню, азоту, сірки й ін. До гетероцепних високомолекулярних сполук відносяться, наприклад, капрон $[–CO–(CH_2)_5–NH–]_n$ і лавсан $[–OCO–C_6H_4–COOCH_2–CH_2–CH_2–]_n$.

Елементорганічні полімери не містять вуглецю в основному ланцюзі, але бічні галузі *R* представляють собою віглецевовміщуючі групи. Наприклад, кремнійорганичні полімери

$$\left[\begin{array}{ccccccc} R & & R & & R & & \\ | & & | & & | & & \\ -Si- & O & -Si- & O & -Si- & O- & \\ | & & | & & | & & \\ R & & R & & R & & \end{array}\right]_n$$

Такі полімери більш термостійкі, чим карбоцепні й гетероцепні.

**За будовою макромолекул** розрізняють лінійні, розгалужені й тривимірні полімери.

Макромолекули лінійної будови мають нерозгалужений ланцюг, подібний нитки з відношенням довжини до поперечного розміру, приблизно 1000:1. Кожна елементарна ланка *A* такої молекули зв'язана лише з двома ланками, тобто ланцюг має вигляд *–A–A–A...* При цьому молекули можуть бути вигнутими й навіть згорнутими в спіралі. Полімери, що складаються з молекул лінійної будови, при середніх значеннях *n*, як правило, еластичні, легко плавляться, розчиняються в органічних розчинниках. Прикладом лінійної будови служать макромолекули поліетилену й ряду інших термопластичних полімеризаційних смол.

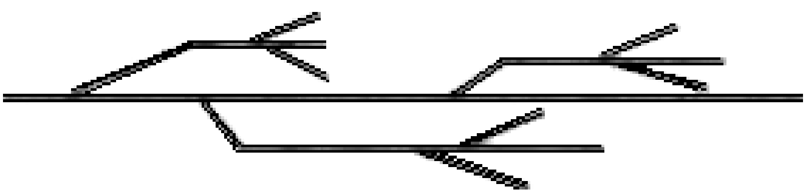


Рис. 11.12. Розгалужена структура полімерів

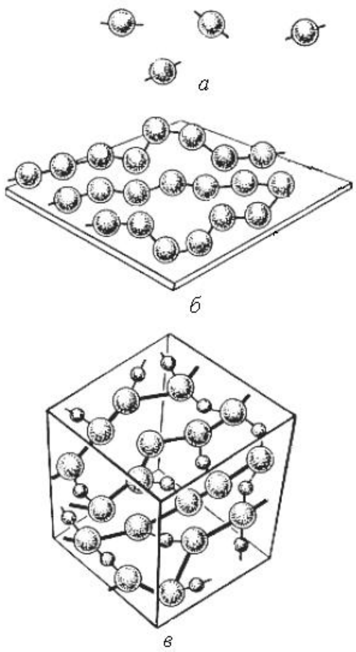



Рис. 11.13. Зв'язок між мономерами в молекулі полімеру:
*а* – мономери; *б* – полімер з лінійними зв’язками; *в* – полімер з просторовими зв'язками

Розгалужені макромолекули мають довгий основний ланцюг, до якого приєднані короткі галузі (рис. 11.12). У них елементарна ланка може бути пов'язане із двома, трьома й чотирма сусідніми ланками. Полімери, що складаються з розгалужених молекул, як правило, менш еластичні, при нагріванні розм'якшуються, але важко плавляться, у розчинниках набрякають. Прикладом таких полімерів може служити крохмаль.

Макромолекули тривимірної структури (рис. 11.13) виходять у результаті зв'язування, зшивання лінійних і розгалужених ланцюгів поперечними хімічними зв'язками. Залежно від ступеня розгалуження вони тверді або каучукоподібні, при підвищеній температурі не плавляться, але можуть руйнуватися, не розчиняються ні в яких розчинниках і лише в деяких випадках можуть обмежено набрякати. Як приклади можна привести резольні фенолоформальдегідні смоли в кінцевій стадії смолоутворення й ряд інших поліконденсаційних смол.

**За методом одержання** полімери підрозділяють залежно від того, яка реакція лежить в основі їх утворення – полімеризації або поліконденсації, – на полімеризаційні й поліконденсаційні. Типовими полімеризаційними ВМС є поліетилен, полівінілхлорид, полістирол, полібутадієн, фторопласт, полиоксиетилен й ін. Поліконденсаційні ВМС утворюють більшу групу смол: фенолформальдегідні, а також поліуретан, поліамід, поліацеталь, полісилоксани й ін.

**Відносно нагрівання** полімери підрозділяють на термопластичні й термореактивні. Термопластичні полімери можуть багаторазово розм'якшуватися при нагріванні й затвердівати при охолодженні. Термореактивні полімери при нагріванні плавляться, але потім

макромолекули зв'язуються між собою поперечними містками; полімер, що утвориться, твердіє, стає неплавким і нерозчинним.

Фізико-механічні властивості термопластичних і термореактивних полімерів (температура пом'якшення, механічна міцність, ударна в'язкість, твердість й ін.) безпосередньо пов'язані з молекулярною масою, хімічною структурою, типом зв'язків, геометричною формою макромолекул, просторовою будовою.

### 11.4. Виробництво пластичних мас

Матеріали, одержувані з природних або синтетичних високомолекулярних сполук, здатні при нагріванні й тиску здобувати й стійко зберігати форму після охолодження або отвердіння, одержали назву пластичних мас.

Пластичні маси сполучають у собі ряд коштовних властивостей. Вони мають малу щільність, стійкі до атмосферної корозії, а багато хто з них до дії агресивних середовищ, є гарними теплоізоляційними матеріалами й діелектриками, деякі з них можуть бути оптично- і радіопрозорими, пружними або еластичними. Вони легко формуються у вироби, а деякі з них по питомій міцності перевершують вуглецеві сталі, кольорові метали і їх сплави. Вартість 1 $м^3$ окремих пластичних мас наближається до вартості чорних металів.

Пластмаси, поряд із зазначеними перевагами, володіють і деякими недоліками: низькою теплостійкістю, теплопровідністю, малою твердістю й твердістю, а також піддані старінню. Пластичні маси по складу підрозділяють на прості (ненаповнені) і складні, або композиційні.

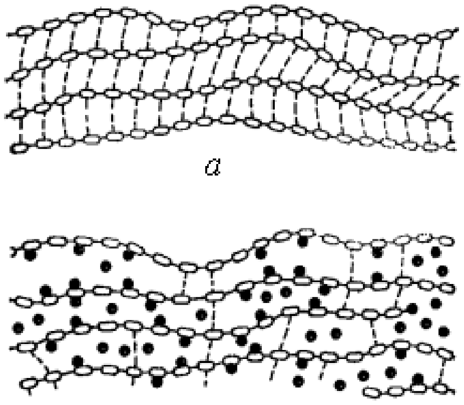
Прості пластмаси складаються тільки з однієї високомолекулярної сполуки (поліетилен, поліпропілен, полістирол, фторопласти й ін.). До складу складних пластмас входять сполучні наповнювачі, пластифікатори, барвники, зтверджувачі, стабілізатори й інші добавки, рівномірно розподілені в сполучному.

Властивості пластмаси визначаються властивостями основного компоненту - полімеру (сполучного), що забезпечує просочення й сполуки часток, що входять до складу суміші, в однорідну масу. За рахунок сполучення досягається монолітність і зберігається задана форма готового виробу.

*Наповнювачі* – тверді речовини, що надають або підсилюють певні механічні або діелектричні властивості пластмас, що знижують усадку при формуванні, горючість і вартість виробів, що поліпшують зовнішній вигляд і т.д. Для одержання пластичних мас як наповнювачів, використаються матеріали органічного й неорганічного походження: деревневе борошно (тонко здрібнена деревина хвойних порід), бакелітове борошно, каолін, графіт, плавіковий шпат, азбест й ін. Деякі наповнювачі збільшують дугостійкість (слюда, плавіковий шпат), поліпшують напівпровідникові властивості (графіт), теплостійкість (азбест) виробів із пластмас.

Наповнювачі підрозділяються на порошкоподібні (деревневе й кварцове

борошно, азбест, графіт, тальк й ін.), волокнисті (азбестове й скляне волокна, бавовна й ін.) і листові (папір, деревневий шпон й ін.). Залежно від застосовуваного наповнювача змінюються й властивості пластмас.



а

б

Рис. 11.14. Ланцюг звичайного (*а*) і пластифікованого (*б*) полімеру.

*Пластифікатори* – органічні сполуки, що підвищують пластичність, еластичність композиції. Їх застосовують тільки для обмеженого числа полімерів, наприклад, пластифікують полімери й сополімери хлористого вінілу, ефірів целюлози, каучук, поліаміди й т.п.

Введення великої кількості пластифікаторів у композицію зменшує межу міцності виробу при розтяганні й стиску. Як пластифікатори застосовують малолетючі речовини, головним чином, касторове масло, ефіри фталевої або ортофосфорної кислот, рідше адипінової і себацинової.

*Барвники* – речовини, що надають пластмасам необхідного фарбування. Барвники застосовують як органічні, так і мінеральні речовини, що володіють високою термічною стійкістю. Барвники вводять або безпосередньо в сполучне, або додають у суміш при змішуванні. Вони повинні сполучатися або змішуватися зі сполучним або розчинятися в ньому. Барвники, що вводять у суміш, повинні зберігати свій колір, як у процесі формування виробів, так і при їх експлуатації.

*Зтверджувачі* – речовини, що сприяють перекладу лінійної структури макромолекул полімеру в просторову в результаті зшивання (утворення хімічних зв'язків) макромолекул між собою. У якості зтверджувачів використовують уротропін, дікарбонові кислоти, діаміни, ненасичені мономери й ін. Часто поряд з зтверджувачами до складу композиції вводять прискорювачі зтвердіння (окис кальцію або магнію).

Крім того залежно від призначення виробів у їх склад вводять змазуючі речовини (стеарати кальцію, цинку й ін.), що полегшують видалення виробів з форми; пароутворювачі – речовини, що забезпечують одержання легких пластмас (піно- і парапластів); стабілізатори – речовини, що сприяють збереженню в пластмасі первісних властивостей; фунгіциди – речовини, що вводять для захисту пластмас від руйнуючої дії цвілі й ін.

У наш час випускається велику кількість синтетичних смол і пластмас на

їх основі. Залежно від типу сполучні пластичні маси підрозділяють на наступні класи:

1) пластмаси на основі полімерів, одержуваних ланцюговою полімеризацією;

2) пластмаси на основі полімерів, одержуваних поліконденсацією й східчастою полімеризацією;

3) пластмаси на основі хімічно модифікованих природних полімерів;

4) пластичні маси, одержувані на основі природних і нафтових асфальтів і смол – продукту деструкції різних органічних речовин.

По масштабу виробництва пластичні маси можна розбити на три групи. У першу групу входять полімери, випуск яких становить більше 75% вироблених полімерів й обчислюється мільйонами тон (поліолефіни, полістирол, полівінілхлорид, фено- і амінопласти). До другої групи відносяться акрилові, епоксидні, кремнійорганичні полімери, поліаміди, поліефіри й ін., випуск яких становить тисячі й десятки тисяч тон. До третьої групи відносяться поліфенілени, полісульфати, фторопласт-4, фізіологічно активні біополімери й ін., випуск яких досягає десятки й сотні тон.

Для прикладу розглянемо одержання найбільш широко застосовуваних полімерів.

***Пластичні маси на основі полімерів, одержуваних ланцюговою полімеризацією.***

До цієї групи пластмас відносяться поліетилен, поліпропілен, поліізобутилен, полістирол, полімери й сополімери хлористого вінілу, фторпохідні етилену, поліакрилати й ін. Такі пластмаси випускаються без наповнювача; вони термопластичні, мають гарні діелектричні властивості, володіють високою ударною в'язкістю (за винятком полістиролу), стійкі до дії багатьох агресивних середовищ, але більшість з них має низьку теплостійкість.

Поліетилен $[–CH_2–CH_2–]_n$ – насичений вуглеводень парафінового ряду з молекулярною масою (залежно від методу одержання) від 18000 до 800000. Це рогоподібний продукт, що випускається у вигляді гранул.

Сировиною для виробництва поліетилену служить етилен, одержуваний високотемпературним піролізом нафтових фракцій або високотемпературним крекінгом пропану і бутану при 800°С в трубчатих печах. Для полімеризації застосовують етилен високого ступеня чистоти (99,99% $C_2H_4$), тому що присутність домішок може призвести до обриву полімерного ланцюга й зниженню маси моля полімеру. Особливо небезпечні домішки що надходить в сировину на полімеризацію по радикальному механізму.

Для одержання чистого етилену газову суміш пропускають через систему охолодження, що працює при температурі від 110 до – 130 °С і тиску від 0,5 до 5 МПа. При цьому всі домішки (за винятком ацетилену й олефинів) витягаються з етилену. Ацетилен й олефіни віддаляються гідруванням у присутності кобальтмолібденового каталізатора при температурі 250 °С и тиску 1,5 МПа. У наш час поліетилен одержують трьома способами:

– полімеризацією етилену при низькому тиску (0,5 – 0,8 МПа) і

температурі 70-80 °C у присутності комплексних каталізаторів, що складаються з чотирихлористого титану $TiCl_4$ і триетилалюмінію $Al(C_2H_5)_3$;

– полімеризацією етилену в розчиннику при 130 – 170 °C и середньому тиску 3,5 – 4,0 МПа в присутності окислів металів змінної валентності (окислів хрому, ванадію й ін.);

– полімеризацією етилену при високому тиску (130 – 250 МПа) і температурі 200 – 270 °C у присутності кисню (0,005 – 0,008% у суміші). Залежно від методів одержання поліетилену властивості його різні (табл. 11.2).

Таблиця 11.2. Властивості поліетилену

| Показники | Поліетилен | | |
|---|---|---|---|
| | низького тиску | середнього тиску | високого тиску |
| Маса 1 моля | 80000 – 400000 | 70000 – 400000 | 70000 – 350000 |
| Температура плавління, $^oC$ | 120 – 125 | 125 – 137 | 105 – 108 |
| Щільність, $10^3$, кг/м$^3$ | 0,945 – 0,955 | 0,95 – 0,97 | 0,916 – 0,935 |
| Межа міцності, МПа<br>при розтягуванні<br>при вигину | <br>22 – 32<br>20 – 35 | <br>27 – 33<br>25 – 40 | <br>12 – 16<br>12 – 17 |
| Відносне подовження при розриві, % | 400 – 800 | 200 – 800 | 150 – 600 |
| Модуль пружності при вигині, МПа | 550 – 900 | - | 150 – 250 |
| Питомий об'ємний електричний опір, Ом·м | $10^{14} – 10^{15}$ | $10^{15}$ | $10^{15}$ |
| Тангенс кута діелектричних втрат при $10^6$ Гц | $(2 – 5)10^{-4}$ | $(2 – 3)10^{-4}$ | $(2 – 3)10^{-4}$ |
| Діелектрична проникність при $10^6$ Гц | 2,1 – 2,4 | 2,2 – 2,4 | 2,2 – 2,3 |
| Електрична проникність, мВ/м | 45 – 60 | 45 – 60 | 45 – 60 |
| Морозостійкість, $^oC$ | До – 70 | До – 70 | До – 70 |

Поліетилен високого тиску (рис. 11.15) одержують у присутності кисню. Процес полімеризації протікає по радикальному механізмі. Свіжий етилен високого ступеня чистоти з газгольдера під тиском 0,8 – 1,1 МПа надходить у змішувач (на схемі не показаний) для змішування з киснем (від 0,005 до 0,008%) і поворотним етиленом, після чого подається в систему компресорів, де стискається спочатку до 25 МПа, а потім (після очищення від масла) до 15 МПа. Причому, чим вище тиск, тим вище швидкість полімеризації (рис. 11.16).

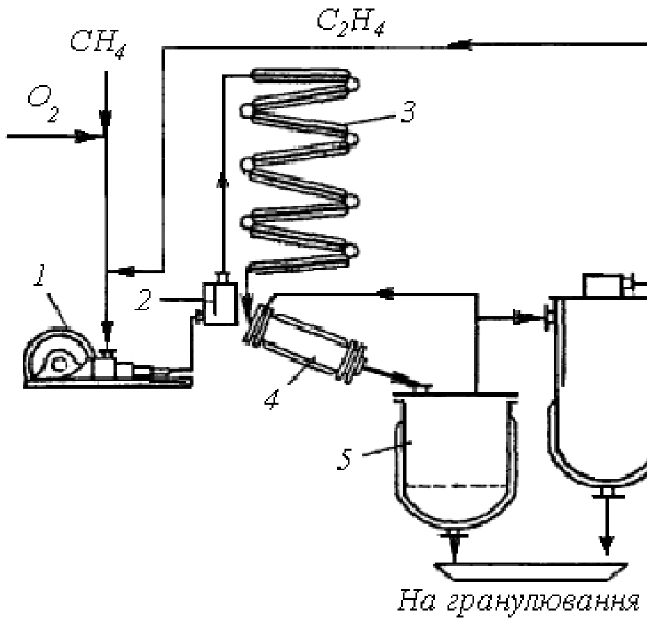



Рис. 11.15. Схема установки для одержання поліетилену високого тиску:
*1* – компресор; *2* – масловіддільник; *3* – реактор; *4* – сепаратор; *5* – приймальник; *6* – уловлювач.

Пройшовши систему очищення й смазковіддільник *2*, етилен надходить у реактор *3* трубчасті типи на полімеризацію. Реактор є апаратом ідеального витиснення. Він складається з похило розташованих труб діаметром до 25 мм і загальною довжиною до 300 м і має три зони: зону підігрівання етилену до 200 °С; зону полімеризації, де температура підтримується в межах 200-225°С, і зону охолодження реакційної маси (110-125°С). Нагрівання етилену й охолодження реакційної маси здійснюється водою. З реактора *3* поліетилен що утвориться разом з етиленом, що не вступили в реакцію, через систему редукторів (на схемі не показано) проходить сепаратор *4* і надходить у приймач *5*, де після зниження тиску відбувається поділ етилену й поліетилену. Етилен, пройшовши уловлювач *6* і після промивання, знову повертається на полімеризацію. Із приймача *5* розплавлений поліетилен направляється на стабілізацію, фарбування (якщо необхідно) і грануляцію. Як стабілізатор застосовується суміш, що складається з фенілнафтиламіну й дифенілфенілендиаміну й ін.

Гранулювання здійснюють декількома методами й, зокрема, продавленням суміші поліетилена й стабілізатора через філь’єру гранулятора. Вихідні джгути розріжуться обертовим ножем на гранули розміром 2 – 3,5 мм. Готовий поліетилен упаковують у мішки й поставляють споживачу.

Ступінь конверсії етилену за одну стадію становить 8 – 12%, а при кількаразовій циркуляції газу досягає 95 – 97%.

Будучи термопластичним полімером, поліетилен не розчиняється в органічних розчинниках, але набрякає в них, розчиняється при температурі вище 70 °С у хлорованих вуглеводнях, стійкий до дії концентрованих кислот,

лугів і розчинів солей, але руйнується під дією окислювачів, особливо при нагріванні. Поліетилен стійкий при нагріванні без доступу повітря до 290°С, але при температурі 350 – 400°С розкладається з утворенням рідких і газоподібних продуктів.

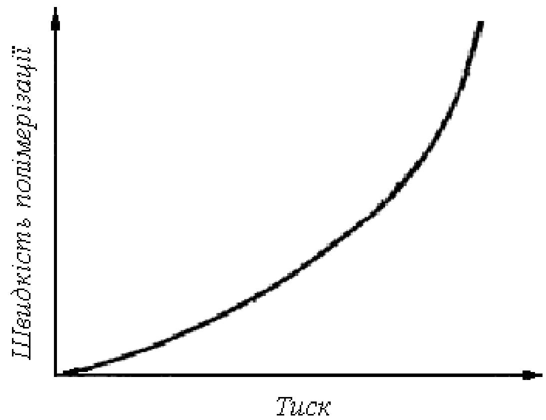



Рис. 11.16. Зміна швидкості полімеризації поліетилена $V_П$ залежно від тиску

Поліетилен переробляється у вироби литтям під тиском, екструзією і пресуванням; виробу з поліетилена піддаються зварюванню. Він використовується для виготовлення плівки й аркушів, литєвих виробів, труб, для ізоляції кабелю й інших виробів, що широко застосовуються в багатьох галузях народного господарства й у побуті. Особливо широко застосовується поліетилен для захисту металевих виробів від корозії.

**Полівінілхлорид** $[–CH_2 – CHC1–]_n$ відноситься до високомолекулярних галогенопохідними вуглеводням. Одержують його лаковим, емульсійним і блоковим способами. Полімеризацію хлористого вінілу ведуть по радикальному механізмі, але вона може протікати й по іонному типу. Найпоширенішим методом одержання полівінілхлориду є суспензійна полімеризація хлористого вінілу у водному середовищі.

В емальований реактор ємністю 10 – 20 м$^3$, постачений мішалкою й сорочкою для обігріву або охолодження суміші реагентів, подається вода, розчин стабілізатора емульсії (полівініловий спирт, желатину й ін.), розчин ініціатора наприклад перекис бензоілу й інші компоненти, нерозчинні у воді. Після їх завантаження реактор продувають азотом і при перемішуванні вводять рідкий вінілхлорид. Реакційну суміш нагрівають до 40 – 50°С, подаючи в сорочку реактора гарячу воду. Процес полімеризації триває 20 – 30 год при температурі 40 – 80 °С и тиску 0,5 – 1,4 МПа. У процесі полімеризації тиск у реакторі знижується, що вказує на закінчення реакції.

Суспензію, що утворилася, перекачують у ємність, сюди ж вводять розчин лугу для руйнування емульгатора, ініціатора й низькомолекулярних продуктів, а потім подають гостру пару для нагрівання маси до 94 – 96 $^o$С. Полімер охолоджують, промивають й подають на центрифугу для відділення від розчину. Отриманий продукт, що містить близько 25% вологи, надходить в апарат для сушіння в киплячому шарі а потім на розсів і затарювання в

мішки.

Полівінілхлорид, отриманий цим способом, відрізняється від будь-якого іншого полівінілхлориду більш високим ступенем чистоти, кращими діелектричними показниками, високою водною термостійкістю. Це пояснюється однорідністю його складу (має певну молекулярну масу, що обумовлено піддержуванням строго певної температури в самих краплях мономера, тобто як би в мікроблоці).

Технічний полівінілхлорид – білий полідисперсний порошок, молекулярна маса його 30000-150000 і ступінь полімеризації від 100 до 2500. Він не запалюється й не горить, не розчинний у воді, спирті, бензині й багатьох інших розчинниках, але при нагріванні розчиняється в хлорованих вуглеводнях, ацетоні, циклогексаноні й ін., стійкий до впливу сильних і слабких кислот і лугів, мастил.

На основі полівінілхлориду одержують пластичні маси двох типів: тверді, не утримуючих пластифікаторів (вінілпласт), і м'які, утримуючі пластифікатори (пластикат).

Вініпласт одержують з полівінілхлоридної смоли, змішаної при підвищеній температурі (160°С) зі стабілізаторами (стеаратами кальцію, барію, вуглекислим свинцем й ін.) і з змазуючими речовинами. З отриманої суміші вальцюванням, каландруванням, екструзією, формуванням при 150-170 °С одержують: плівки, аркуші, труби, вентилі й інші вироби. Вініпласт піддається механічній обробці, добре зварюється й склеюється.

Механічні властивості вініпласту досить високі:

| | |
|---|---|
| Щільність, $10^3$ кг/м$^3$ | 1,38–1,43 |
| Температура пом'якшення, °С | 80 |
| Межа міцності, МПа | |
| при вигині | 90 |
| при стиску | 80–100 |
| при розтягуванні | 40–60 |
| Відносне подовження, % | 10–25 |
| Питома ударна в'язкість, кДж/м$^2$ | 120 |
| Питомий об'ємний електроопір, Ом·м | $10^{12}$–$10^{14}$ |
| Електрична міцність, МВ/м | 15–45 |

Вініпласт використовується для виготовлення трубопроводів, вентилів, кранів, барабанів центрифуг, колон для поглинання окислів азоту й інших агресивних газів. З листового матеріалу готовлять великі ємнісні апарати, складні фільтри, вентиляційні системи в приміщеннях з агресивним середовищем і т.д. Пластикат готовлять із суміші смоли, наповнювача (каолін), стабілізатора (стеарати й карбонати кальцію, свинцю й ін.) і пластифікатора (фталати, себацинати, трикрезилфосфати й інші малолетючі рідини і їх суміші), що вводить у кількості від 30 до 60% від маси смоли. Пластифікатори поліпшують еластичні й пластичні властивості полівініурориду. З отриманої однорідної маси вальцюванням,

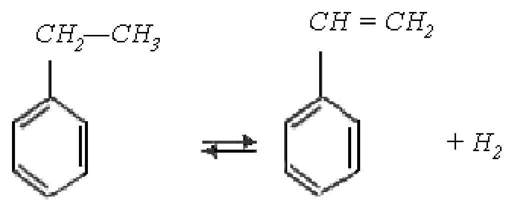
калайдруванням або екструзією одержують плівки, аркуші, труби й різні інші вироби.

Пластифікований матеріал володіє еластичними властивостями, але не є еластомером. Він використовується для одержання плівки, лінолеуму, приводних ременів, армованих тканиною, транспортних стрічок, як замінник шкіри.

Для захисту від корозійного руйнування апаратури пластикат використовується рідше, тому що володіє меншої хімічної стійкістю, чим вініпласт.

**Полістирол** $\left[\begin{array}{c} -CH_2-CH- \\ \quad\quad | \\ \quad\quad C_6H_5 \end{array}\right]_n$ представляє собою твердий аморфний продукт, молекулярна маса якого 200000 – 400000. Маючи коштовні технічні властивості, полістирол і сополімери стиролу в обсязі виробництва посідають третє місце серед пластмас, поступаючись тільки поліетилену й полівінілхлориду.

Вихідною сировиною для одержання полістиролу служить стирол $C_6H_5CH = CH_2$, який утворюється в процесі дегідрування етилбензолу в присутності каталізатора:




Реакційна суміш, що містить стирол і домішки побічних продуктів, піддаються поділу. Від стиролу відокремлюють вуглеводні які не прореагували, а потім виморожують воду.

Полімеризацію стиролу проводять блоковим, емульсійним і суспензійним способами. Залежно від способу одержання властивості полістиролу різні (табл. 11.3).

Таблиця 11.3. Властивості полістиролу

| Показники | Полістирол | | |
|---|---|---|---|
| | блочний | емульсійний | суспензійний |
| Температура пом'якшення, С | 80 – 90 | 80 – 90 | 80 – 90 |
| Щільність, $10^3$ кг/м$^3$ | 1,05 – 1,08 | 1,05 – 1,08 | 1,05 – 1,06 |
| Межа міцності, МПа | | | |
| при розтяганні | 35 | 36 – 40 | 30 |
| при вигині | 37,5 – 55 | 50 – 60 | - |
| Відносне подовження при розриві, % | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| Тангенс кута діелектричних втрат при $10^6$ Гц | $2\cdot10^{-4}$ | $4\cdot10^{-4}$ | $3\cdot10^{-4}$ |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Діелектрична проникність при $10^6$ Гц | 2,5 – 2,6 | 2,5 – 2,7 | 2,5 – 2,6 |
| Електрична міцність, МВ/м | 20 – 25 | – | – |
| Твердість по Бриннелю, МПа | 1,4 – 1,5 | 1,4 – 1,5 | 1,5 |

Полімеризацію стиролу в блоці (масі) здійснюють по радикальному механізмі як у присутності ініціатора (перекис бензоілу), так і без нього. Частіше полімеризацію проводять без ініціатора, тільки під дією тепла, тому що одержуваний при цьому стирол має гарні діелектричні властивості. У наш час застосовують безперервну термічну полімеризацію стиролу в реакторах колонного типу без перемішування й у каскаді реакторів з перемішуванням.

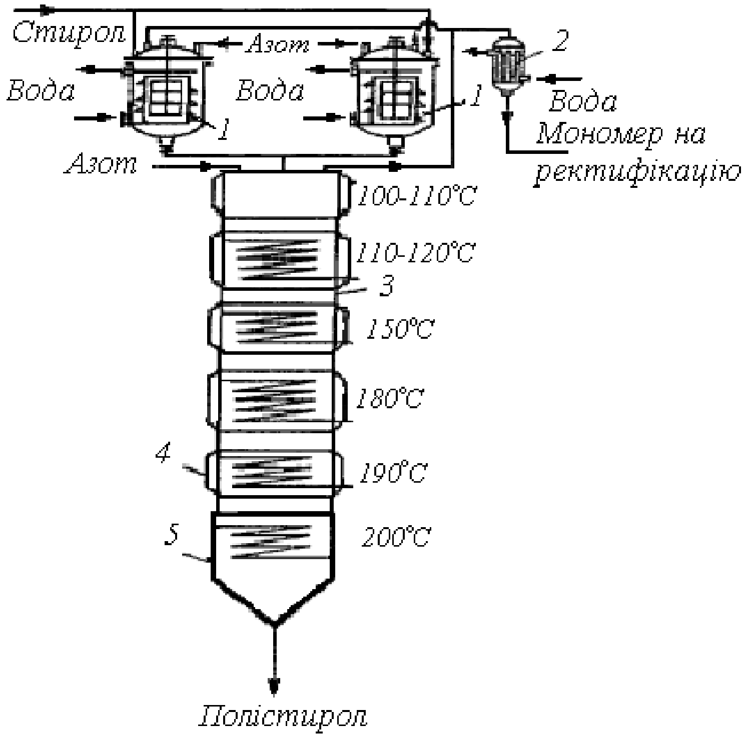



Рис. 11.17. Схема безперервної полімеризації стиролу блоковим методом: *1* – реактори попередньої полімеризації; *2* – холодильник; *3* – колона; *4* – нагрівальна сорочка; *5* – електричний нагрів.

Технологічний процес одержання полістиролу полягає в наступному. Хімічно чистий рідкий стирол зі сховища відцентровим насосом безупинно подається в реактори попередньої полімеризації *1*, що представляють собою циліндричні апарати, виготовлені з алюмінію й постачені мішалками й сорочками для нагрівання або охолодження маси залежно від умов процесу. У реакторах при 80 – 82 °С процес утворення полімеру проходить частково. Після того як вміст полістиролу в реакторах досягне 30%, рідку суміш зливають у верхню частину полімеризаційної колони *3* яка складається з шести секцій. Кожна секція постачена сорочкою *4* і змійовиком, виготовленим з нержавіючої сталі, для підтримки в секціях певної температури (від 100 до 200°С). У нижній частині колони є обігрівач *5*. Діаметр колони 600 – 1500 мм, висота – 5 – 11 м. Як теплоносій

застосовується суміш 26,5% діфенілу й 73,5% діфенілоксиду, яку називають дінилом.

У міру руху стиролу по колоні зверху вниз закінчується його полімеризація. Ступінь перетворення стиролу (рис. 11.18) і молекулярна маса полістиролу, що утворився, залежать від температури (рис. 11.19).

З реактора й колони пари стиролу надходять у холодильник *2*, де вони конденсуються, і стирол повертається у верхню частину полімеризаційної колони *3*. Полімеризацію стиролу в реакторах і в колоні 3 ведуть у середовищі азоту щоб уникнути окислювання полістиролу киснем повітря. Розплавлений полістирол з нижньої конічної частини колони надходить у шнек-прес й у вигляді прутків подається на охолодження, а потім на подальшу переробку.

Блоковий спосіб одержання полістиролу має ряд переваг перед іншими методами: процес простий в апаратурному оформленні, безперервний, а одержуваний продукт є найдешевшим. У полістиролі відсутні домішки, що знижують його властивості, особливо електричні.

Емульсійну полімеризацію стиролу проводять в емальованих апаратах або апаратах, виготовлених з нержавіючої сталі (з мішалкою й сорочкою) ємністю 6 – 15 м$^3$. У реактор заливають стирол, воду, емульгатори (натрієві солі сульфокислот), розчин їдкого натру й ініціатори (надсірчанокислий калій, перекис водню й ін.). Протягом 30 хв суміш перемішують і нагрівають до 70 – 90 °С. Полімеризація стиролу триває 5 – 6 год, у результаті чого утвориться дрібнодисперсна суміш – латекс.

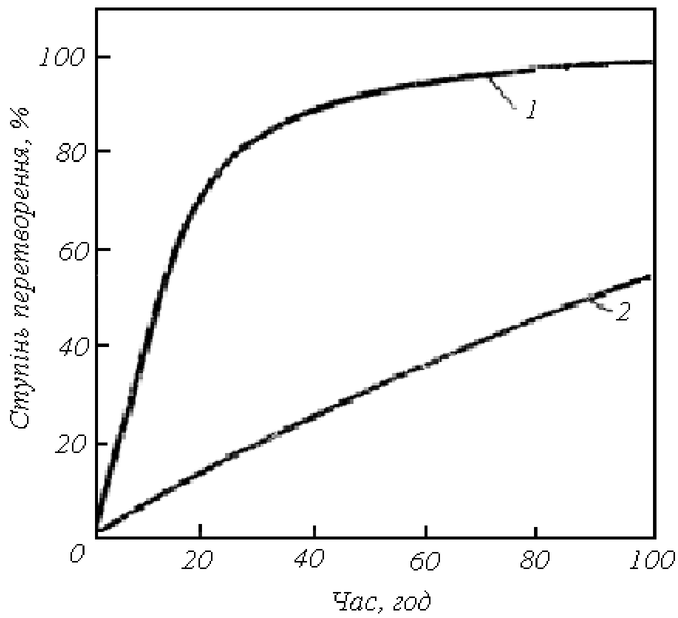



Рис. 11.18. Залежність ступеня перетворення стиролу від температури полімеризації блоковим методом:
*1* – при 131,5 °С; *2* – при 79,5 °С

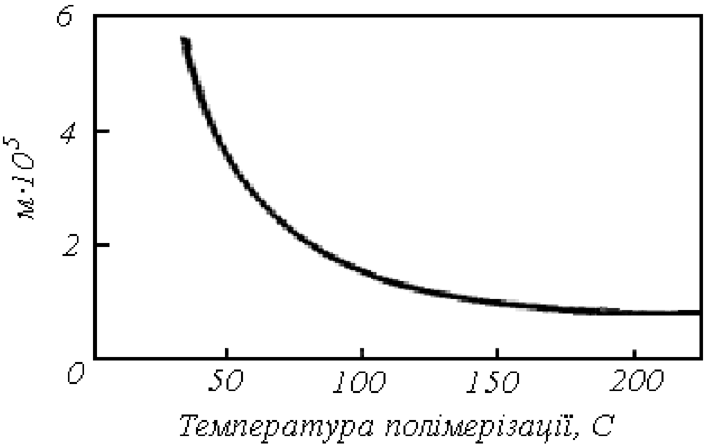


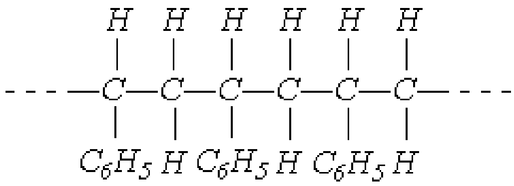

Рис. 11.19. Залежність середньої молекулярної маси *M* від температури полімеризації

Після промивання гарячою водою, полістирол відокремлюють від води, сушать при 60 – 70 °С, а потім направляють для поділу на фракції.

Одержуваний по цьому методі полістирол містить невеликі кількості емульгатора й має високу дисперсність, тому він використовується головним чином для виробництва пінололистиролу.

Полімеризацію полістиролу можна проводити й за безперервною схемою.

Ізотактичний полістирол одержують у присутності триетил або тризобутилалюмінію й трихлористого титану й ін. Полімер, що утвориться, має кристалічну структуру зі суворо регулярним розташуванням бічних ланцюгів, наприклад, всі групи $C_6H_5$ – розташовані з одного боку, головного ланцюга макромолекули




Ізотактичний полістирол має більш високі механічні властивості.

Лаковий і суспензійний методи одержання полістиролу застосовуються рідше.

Полістирол відноситься до термопластичних полімерів. Він стійкий до впливу мінеральних кислот і лугів, спиртів, масел; але руйнується азотною кислотою, розчиняється в ароматичних і хлорованих вуглеводнях, аліфатичних ефірах й у багатьох кетонах. Полістирол піддається всім видам механічної обробки й застосовується для одержання виробів пресуванням, литтям під тиском, екструзією. З полістиролу одержують нитки, плівкові матеріали й різні види фасонних виробів. Особливо широко полістирол використовується для виготовлення товарів народного споживання.

***Пластичні маси на основі полімерів, одержуваних поліконденсацією й східчастою полімеризацією***

Фенолоальдегідні смоли і пластмаси на їх основі находять широке застосування в техніці. Як сировина для їх одержання використають феноли (крезол, ксилоли, фенол й ін.) і альдегіди (формальдегід, фурфурол). Найбільше застосування для одержання смол знаходять фенол і формальдегід.

Фенол представляє собою кристалічну речовину, що плавиться при 40,9°С. В основному його одержують синтетичним методом і лише в невеликій кількості (~3,5%) з кам'яновугільної смоли. Він змішується в будь-яких співвідношеннях зі спиртом, водою при нагріванні понад 66°С, розчинний в ефірі, гліцерині, сірковуглеці й ін.

Смоли, отримані на основі фенолу й формальдегіду, одержали назву фенолоформальдегідних. Вони знаходять найбільше застосування з інших смол цієї групи. Залежно від співвідношення між фенолом і формальдегідом і застосовуваним каталізатором одержувані смоли можуть бути термопластичними (новолачні) і термореактивними (резольні).

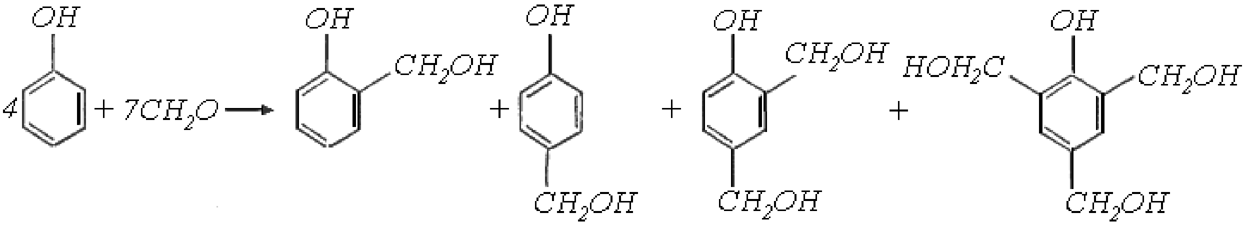
Новолачні смоли одержують у водному середовищі при конденсації надлишку фенолу й формальдегіду в присутності кислоти (соляної, щавлевої, сірчана кислоти) за схемою

$$(n+1)C_6H_5OH + nCH_2O \rightarrow H - \left[-C_6H_3(OH)CH_2-\right]_n - C_6H_4OH + nH_2O$$

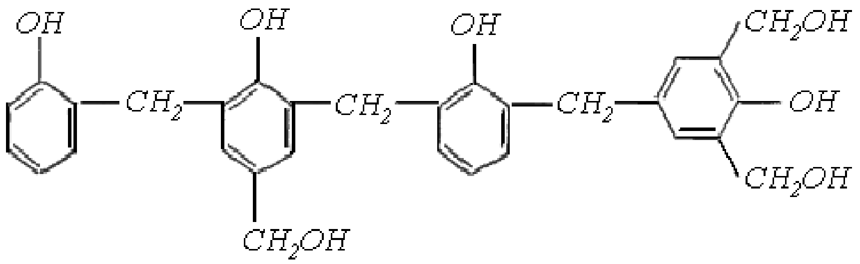
Звичайна взаємодія протікає при мольному співвідношенні фенолу й формальдегіду, рівному 7:6. Новолаки є низькомолекулярними сполуками (n = від 4 до 8). При нагріванні вони плавляться, легко розчиняються в спирті. Новолачні смоли застосовують для одержання преспорошків, абразивних виробів, газонаповнених матеріалів. Для перекладу цих смол з термопластичного стану в термореактивні в якості зтверджувача використовують уротропін.

*Резольні смоли* одержують з фенолу й невеликого надлишку формальдегіду в присутності лужних каталізаторів $NH_4OH$, $NaOH$, $Ba(OH)_2$.

Процес утворення смоли складається із двох стадій: реакції фенолу з формальдегідом з утворенням фенолоспиртів і конденсації фенолоспиртів з утворенням резолу (суміш поліфенолів):




Фенолоспирти реагують між собою з утворенням резолів

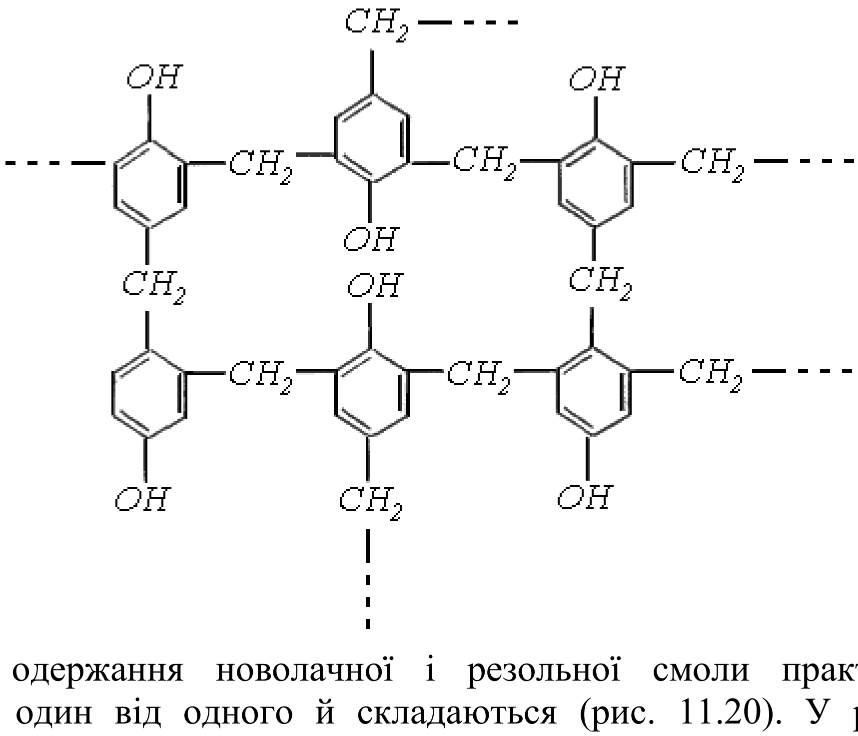


Резоли представляють собою суміш лінійних і розгалужених полімерів загальної формули

$$H- \; -C_6H_2(OH)(CH_2OH)CH_2- \;_{m} -[-C_6H_3(OH)CH_2-]_n -OH$$

де n = 2 – 5, а m + n = 4 – 10.

Резольна смола є низькомолекулярною сполукою (від 400 до 1000). При нагріванні смоли відбувається подальша конденсація макромолекул, у результаті чого утвориться резит, що представляє собою неплавкий і нерозчинний полімер наступної будови



Процеси одержання новолачної і резольної смоли практично не відрізняються один від одного й складаються (рис. 11.20). У реактор *1* уводять фенол, формальдегід, різні добавки й каталізатор і суміш нагрівають у реакторі до 70 – 75 °С за допомогою пари, що подається в сорочку реактора. Поліконденсація фенолу з формальдегідом протікає з виділенням тепла. Оптимальна температура в реакторі повинна бути не вище 80 °С, тому по досягненні цієї температури відключають подачу пари й ведуть охолодження суміші, подаючи в сорочку реактора воду. У процесі поліконденсації пари вода надходять у трубчастий холодильник *2* і конденсуються. Смола, що утворилася, плавиться й у рідкому стані видавлюється з реактора по трубі стисненим повітрям у лист *3*, тут вона твердіє і подрібнюється в порошок.

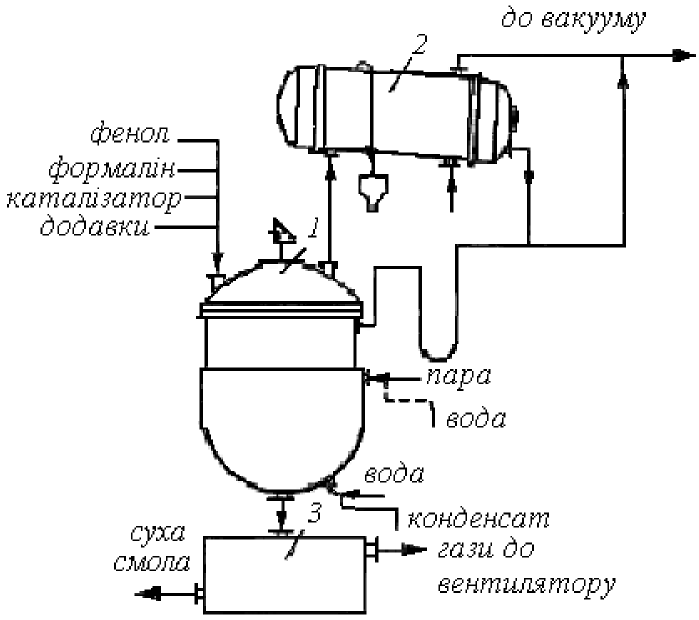



Рис. 11. 20. Схема установки для одержання фенолоформальдегідної смоли:
*1* – реактор; *2* – холодильник; *3* – противень

Фенолоформальдегідні смоли знаходять широке застосування в якості сполучень при одержанні преспорошків, волокнистих матеріалів, шаруватих пластиків, поропластіов. Крім того, вони використовуються для одержання лаків і клеїв.

Пластичні маси, одержувані на основі фенолоформальдегідних смол, одержали назву фенопластів. Литий резит відноситься до ненаповнених фенопластів, тому що він складається тільки з однієї смоли. Він має низькі фізико-механічні властивості, важко переробляється у вироби, тому практичного значення не має.

Композиційні фенопласти залежно від наповнювача діляться на пресувальні, волокнисті й шаруваті матеріали.

*Вироби з преспорошків*. Випуски промисловістю преспорошків класифікуються залежно від призначення, по виду сировини, застосовуваного для одержання смол; по поводженню смоли при нагріванні. Асортименти порошків, що випускають, дуже великий (приблизно 100 марок).

Преспорошки залежно від сполучень підрозділяються на новолачні й резольні.

Новолачні преспорошки готують з суміші твердих фенолоформальдегідних смол, наповнювачів (деревневе борошно, каолін, тальк, слюда, графіт, кварц, азбест й ін.), зтверджувачів (уротропіну, окису магнію, кальцію й ін.), змащення (олеїнова, стеаринова кислоти і їх солі), барвників і пігментів (мулія, охра, литопон й ін.). Одержують їх вальцюванням і шнековим методом.

Резольні преспорошки розрізняють за складом від новолачних тільки тим, що при їх одержанні застосовуються фенолоформальдегідні смоли

резольного типу. Преспорошки перед пресуванням таблетують.

Властивості виробів, одержуваних з преспорошків, залежать від властивостей і кількості застосовуваних сполучного й наповнювача. Наприклад, тепло- і жаростійкість виробів можна підвищити, уводячи в преспорошки кварц, слюду, азбест.

Технологічні властивості преспорошків залежать від типу смоли, роду наповнювача і його вмісту, кількості зтверджувача. У табл. 11.4 наведені деякі властивості виробів з пластмас, одержуваних з преспорошків.

Вироби з преспорошків готовлять методом гарячого прямого й литєвого пресування при 160 – 200 °С під тиском й іншими спеціальними методами. Розглянемо приклади використання преспорошків для виготовлення виробів.

Вироби загальнотехнічного призначення одержують з преспорошків, що містять фенолоформальдегідні смоли й деревневе борошно. До них відносяться ненавантажені армовані й неармовані деталі й вироби широкого вжитку (розетки, рукоятки, корпуса програвачів й ін.).

Радіодеталі й інші вироби, що працюють при високих температурах, готовлять з преспорошків, що містять смоли, азбест або слюду. Вироби, стійкі до дії води й кислот, готовлять з преспорошків, що мають у своєму складі новолачні смоли, сполучені з полівінілхлоридом, каучуком й іншими полімерними сполуками. Як наповнювачі застосовують кокс, графіт, каолін й ін.

*Волокніти* – пресувальні матеріали, одержувані на основі волокон різного типу й розчинів фенолоформальдегідних або інших смол.

З волокніту (наповнювач – бавовняна целюлоза) пресують деталі загально-технічного призначення, що працюють на вигін, стирання, крутіння, а також вироби, що володіють антифрикційними властивостями (перемикачі, фланці, рукоятки, шестірні й т.д.). Вироби з них стійкі у воді, слабких кислотах і підставах, але руйнуються при дії сильних кислот і лугів.

*Азбоволокніт* готують пресуванням азбесту й інших складових, просочених фенолоформальдегідною або іншою смолою. Матеріал застосовують для виготовлення деталей електротехнічного призначення й виробів, що володіють фрикційними властивостями, високою теплостійкістю й механічною міцністю, наприклад, гальмові колодки екскаваторів, піднімальних кранів.

*Фаоліт* одержують пресуванням азбесту або суміші графіту й азбесту, просочених фенолоформальдегідною смолою. Він стійкий у розчинах соляної кислоти будь-якої концентрації, в 40%-ю сарною, в 50%-й ортофосфорній й оцтовій кислотах, у хлорованих вуглеводнях, але. руйнується йодом, бромом, лугами, ацетоном, спиртом і кислотами, що володіють окисними властивостями.

З фаоліта при звичайній температурі, без тиску готовлять великогабаритні вироби: труби, вани, адсорбери, різного виду ємності й т.д. , які потім затвердівають при температурі 60 – 130°С. Теплостійкість фаоліту близько 145°С.

Таблица 11.4. Свойства пластмасс на основе фенолформальдегидных смол

| Показники | Преспорошки | | Волокніти | | | Шаристі пластики | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | новолачні | резальні | азбоволокніт | фаоліт | ДСП | текстоліт ПТК | азботекстоліт | СВАМ |
| Наповнювач | Деревнева мука з каоліном | Кварцева мука | Азбестове волокно | | Деревневий шпон | Текстильна тканина | Азбестова тканина | Скловолокно |
| Щільність $10^3$ кг/м$^3$ | 1,4 | 1,75 – 1,9 | 1,95 | 1,5 – 1,65 | 1,3 – 1,53 | 1,3 – 1,4 | 1,5 – 1,7 | 19 |
| Межа міцності, МПа: | | | | | | | | |
| - при растягуванні | 30 – 50 | 50 – 100 | 30 | 20 – 30 | 200 – 300 | 80 – 110 | 80 – 100 | 90 – 95 |
| - при вигині | 60 | 85 – 115 | 70 | 30 – 60 | 280 | 120 – 140 | 100 – 130 | 160 – 460 |
| - при зжиманні | 15 | 180 – 200 | 110 | 50 – 90 | 160 – 180 | 230 – 320 | 300 – 320 | 420 |
| Питомий об'ємний опір, Ом·м | $5\cdot10^{10}$ | $5\cdot10^{11}$ – $5\cdot10^{12}$ | $10^4$ | $10^4$ | $10^9$ | $10^8$ | $10^7$ | $4\cdot10^{10}$ – $4\cdot10^{12}$ |
| Електрична міцність, кВт/мм | 7 – 13 | 16 – 29 | 11 | - | 20 | 6 – 8 | 0,5 – 0,9 | 24 – 32 |
| Тангенс кута діелектричних втрат при $10^6$ Гц | 0,042 – 0,09 | 0,012 | 0,8 – 1,0 | 0,3 (при 50 Гц) | 0,1 | 0,08 | 0,8 – 0,9 | 0,06 |
| Температура пресування, $^oC$ | 155 | 170 | 170 – 190 | 200 | 150 – 160 | 140 – 170 | 145 – 170 | 150 – 160 |

Фенопласти, що містять скляне волокно як наповнювач, називаються скловолокнітами. Ці матеріали мають високу питому міцність, твердість, стійкі до вібраційних навантажень, до багатьох хімічних реагентів і мікроорганізмів, мають гарні діелектричні й теплоізоляційні властивості (див. табл. 11.4).

*Шаруваcті пластики* – пресматеріали, що містять аркушевий наповнювач: бавовняну тканину (текстоліт), папір (гетинакс), азбестову (азботекстоліт) або скляну (склотекстоліт) тканина, скляний і деревневий шпон (деревневошарові пластики ДСП). Одержують шаруваті матеріали гарячим пресуванням покладених правильними рядами шарів листового наповнювача, просоченого резольной смолою. Отриманий матеріал має гарні фізико-механічні й хімічні властивості (див. табл. 11.4).

*Текстоліт* використовується для виготовлення виробів, що володіють стійкістю до вібраційних навантажень, зносостійкістю й електроізоляційними властивостями. З нього готують шестірні, вкладиші, деталі, що працюють в умовах тертя, декоративні й оздоблювальні матеріали.

*Гетинакс* широко застосовується в електро- і радіотехнічній промисловості й, зокрема, у виробництві друкованих схем для радіо й телевізорів, перемикачів і т.п.

*Склотекстоліти* випускаються у вигляді аркушів різних розмірів довжиною до 2,5 м, шириною до 1 м і товщиною 0,5 – 15 мм. Вони широко застосовуються для виготовлення фюзеляжів літаків, кузовів автомобілів, деталей машин, човнів, судів, літаків і т.д. Теплостійкість склотекстоліту 200 °С при тривалій експлуатації й 300 °С при короткочасній роботі.

*Скловолокнистий анізотропний матеріал (СВАМ)* готовлять гарячим пресуванням скляного шпона з нанесеним на його поверхню сполучної (сполучені феноло-формальдегідні смоли з полівінілбутиралем або з епоксидними олігомерами). Пресування проводять у гідравлічних пресах при температурі 150 – 160°С и тиску 4 МПа з наступною витяжкою виробів, тривалість витяжки 6 хв на 1 мм товщини одержуваного виробу.

СВАМ, подібно фанері, має пружні анізотропні властивості й залежно від укладання волокон може мати високу міцність уздовж розташування скловолокон і низьку в поперечному напрямку. З нього готовлять труби й інші вироби, стійкі до дії хімічних реагентів, деталі катерів, човнів, конструкцій кораблів, кузовів автомашин, причепів, цистерн, сховищ і т.д. , а також застосовують як електроізоляційний матеріал (електрощити, електроапаратура). СВАМ знайшов широке застосування в будівництві: з нього готовлять плити перекриттів і несучі панелі стін, тепло- і звукоізолюючі будівельні елементи, шахтне кріплення й кузови шахтних вагонеток й ін.

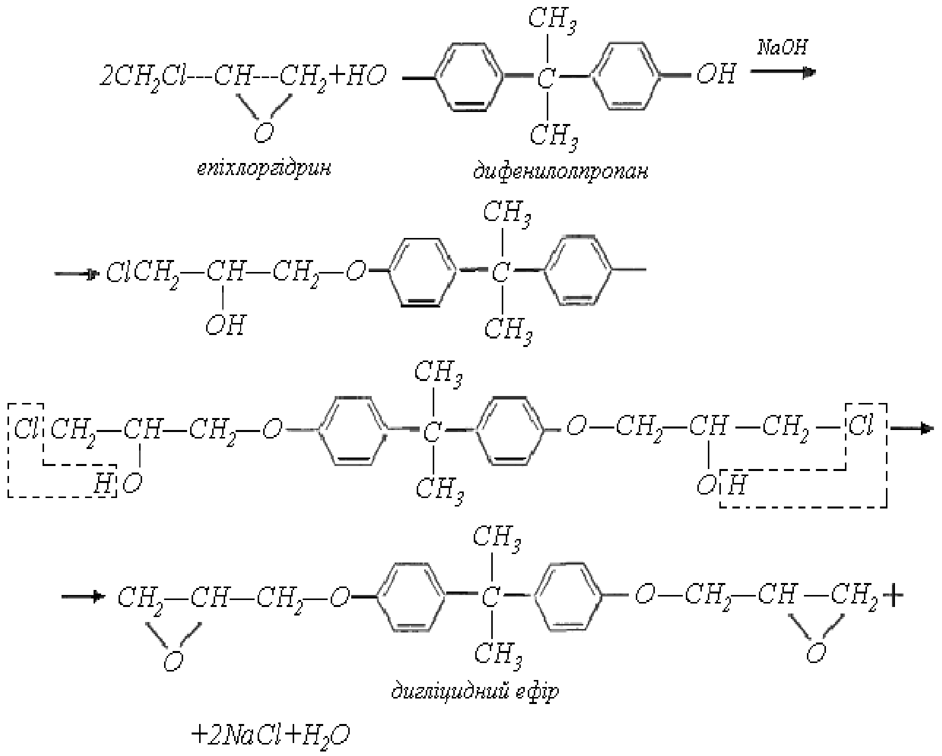
Деревинно-шаруваті пластики (ДСП) використаються для виготовлення меблів, спортивних човнів, деталей катерів, вкладишів підшипників, шестірень, опорних рам, фрикційних шківів, втулок невеликого діаметра й інших деталей.

**Епоксидні смоли** одержують взаємодією епоксиз’єднанням з

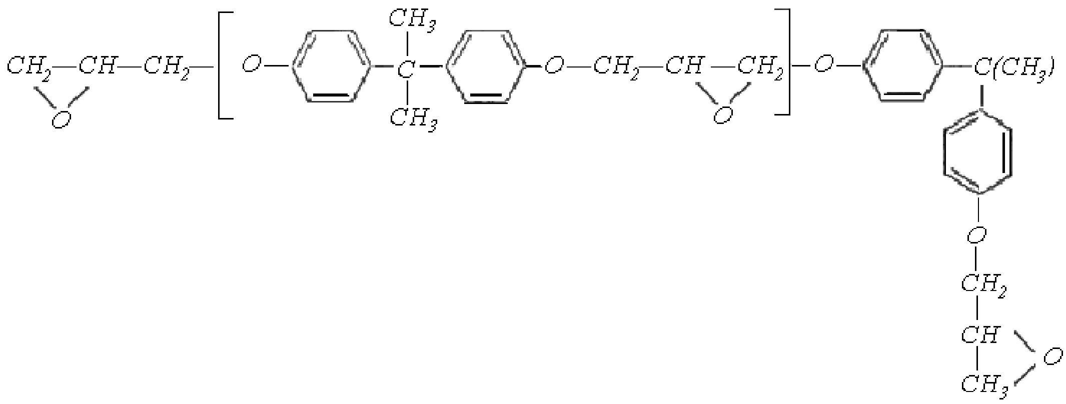
речовинами, що містять рухливі атоми водню, або введенням епоксидних груп $\underset{\diagdown\ O\ \diagup}{-CH-CH_2}$ у ненасичені сполуки під дією надкислот, наприклад, надоцтової кислоти $CH_3COOOH$.

Найбільш широко застосовується перший метод одержання епоксидних смол, де як сировина використовують мономери, що містять епокси-групи, і багатоатомні феноли (дифенілопропан, гідрохінон, пірогаллол й ін.).

Утворення епоксидної смоли при взаємодії епихлоргідрину й дифенілолпропану в присутності лугу відбувається за схемою




Крім діглицидного ефіру в суміші втримуються полімери більшої молекулярної маси (тобто з числом ланок від 2 до 16), які мають наступну структуру




Епоксидні смоли такої будови мають лінійну структуру, тому вони плавляться й розчиняються в органічних розчинниках.

Для прикладу розглянемо синтез смоли Е40. У реактор із сорочкою,

мішалкою й зворотним холодильником завантажуються діфенілолпропан й епихлоргідрин у суворо певному співвідношенні; суміш перемішують протягом 1 год до утворення однорідної суспензії. Потім у реактор дуже повільно при перемішуванні протягом 3 – 5 год уводять 15%-й розчин їдкого натру (суворо певна кількість NaOH).

Реакція утворення смоли йде з виділенням тепла, тому суміш охолоджують водою, при цьому температура в реакторі повинна підтримуватися не вище 50 °С Потім збільшують швидкість подачі розчину лугу, доводять температуру в реакторі до 75 °С, і суміш витримують при даній температурі протягом 3 год.

По закінченні синтезу що утворилася епоксидну смолу розчиняють у толуолі при перемішуванні й нагріванні до 30 – 55 °С, і при цій температурі суміш витримують протягом 3 – 6 год. Потім від розчину смоли відокремлюють надсмольну воду, а масу, що залишилася в реакторі, обробляють двоокисом вуглецю до нейтральної реакції, після чого з розчину відганяють воду. По закінченні відгону води розчин смоли сушать у вакуумі до прозорої проби дистиляту. Після сушіння з розчину смоли виділяють кристали повареної солі, а потім у вакуумі (600 – 650 мм рт. ст.) і при температурі 45 – 95 °С відганяють толуол. Закінчення процесу визначають по в'язкості розчину смоли, що не повинна перевищувати 19 – 25 с. Після відгону толуолу смолу охолоджують і направляють на використання.

Низькомолекулярна смола Е40 широко використовується для одержання високомолекулярних епоксидних і модифікованих смол, шпаклівок, клеїв й ін. Низькомолекулярні епоксидні смоли представляють собою рідкі продукти на відміну від високомолекулярних смол, що є твердими речовинами з температурою плавлення до 150 °С.

Епоксидні смоли одержують і при взаємодії епихлоргідрину з амінами (наприклад, з аніліном), гликолями (наприклад, етиленгликолем) і ін.

По другому методі епоксидні смоли можна одержувати при взаємодії неграничних вуглеводнів (наприклад, дивінілу) з надоцтовою кислотою

$$CH_2 = CH - CH = CH_2 \xrightarrow{2CH_2COOOH} CH_2 - CH - CH - CH_2 + 2CH_3COOH$$

\ / \ /

O O

Сполуки, що утворюються, можуть далі реагувати з мономерами по реакціях, наведеним для першого способу.

Епоксидні смоли представляють собою олігомери, що містять вільні кінцеві епокси-групи, які при взаємодії з деякими речовинами (звердживачами) і між собою утворять полімери сітчастої будови. У якості звердживачів застосовуються гексаметилендиамін, етиленполіамін, меламін, смоли, фталевий ангідрид, кислоти й ін. Епоксидні смоли допускають високий ступінь наповнення (50%) їх різними наповнювачами (кварцом, склом, тальком, азбестом, графітом й ін.). Присутність наповнювачів сприяє

збільшенню твердості й теплостійкості, зниженню усадки й вартості пластмаси, при використанні ж армуючих наповнювачів у вигляді волокна й тканин можна одержувати високоміцні матеріали.

Епоксидні смоли й компаунди широко застосовуються для ізоляції й герметизації виробів; у машинобудуванні (виготовлення штампів холодної витяжки, пресформ, ливарних моделей і т.п.); для виготовлення клеїв, виправлення дефектів литих виробів, ремонту металевих деталей і трубопроводів і для виготовлення різного виду фасонних виробів. Так, зі склопластиків і СВАМ, отриманих з епоксидних смол, готовлять корпуси моторних човнів, різноманітні деталі, використовувані в авіа-, судо- і ракетобудуванні й т.д. Маючи високу адгезію до багатьом матеріалам, міцність й хімічну стійкість до розчинників, кислотам, лугам і розчинам солей, епоксидні смоли широко використовуються для захисту металів, сплавів й інших матеріалів від корозії.

Залежно від хімічного складу пластмаси діляться на чотири класи:

1. Пластичні маси, що містять ВМС, одержувані ланцюговою полімеризацією. У цей клас входять пластмаси на основі полімерів етилену і його різних похідних, полімерів вінілового спирту і його похідних й ін.

2. Пластичні маси на основі ВМС, одержувані поліконденсацією й східчастою полімеризацією: фенолоальдегідних смол (фенопласти), амідо - і аміноформальдегідних смол (амінопласти), кремнійорганічних полімерів й ін.

3. Пластичні маси, що містять природні хімічні модифіковані полімери; прості й складні ефіри целюлози й ін.

4. Пластичні маси на основі природних і нафтових асфальтів, а також смол, одержуваних деструкцією різних органічних речовин.

З полімеризаційних смол найбільше широко застосовуються поліетилен, полістирол, полімери й сополімери хлористого вінілу, поліпропілен, полівінілацетат, поліізобутилен й ін.

Як приклад можна розглянути одержання й властивості поліетилену $(-CH_2-CH_2-)_n$. Його одержують з етилену трьома способами:

– полімеризацією під тиском 1000 – 2000 атм при Т = 180 – 200 °С з використанням в якості ініціатора незначної кількості кисню (0,005 – 0,05%);

– полімеризацією при атмосферному або незначному тиску (2 – 6 атм) і невисокій температурі (60 – 70°С) в присутності комплексних металоорганічних каталізаторів в середовищі нафтового вуглецю при повній відсутності вологи та кисню;

– полімеризацією при тиску 50 атм на окисних каталізаторах і 110 – 140 °С. Поліетилен, одержаний останніми двома способами (поліетилен низького тиску) має суворо лінійну будову, більш високу молекулярну вагу до 70000 і температуру плавлення на 20 °С вище, ніж поліетилен високого тиску з квітчастою структурою.

## 11.5. Виробництво поліолефінів і полістиролу

Серед полімерних матеріалів, що випускаються промисловістю, величезне значення мають поліетилен і поліпропілен. Вдале сполучення механічної міцності, хімічної стійкості, гарних діелектричних показників, низкою газо- і вологопроникності, а також легкість переробки у вироби всіма відомими способами, низька вартість і доступність сировини дозволили цим поліолефінам посісти перше місце у світі серед продуктів хімічної промисловості.

**Поліпропілен** $\left[\begin{array}{l} -CH-CH_2- \\ \quad | \\ \;CH_3 \end{array}\right]_n$ представляє собою продукт полімеризації ненасиченого вуглеводню – пропилену. Макромолекула складається з елементарних ланок, що регулярно чергуються вторинними і третинними атомами вуглецю й може мати одну з двох можливих конфігурацій:

а) ізотактична структура – всі групи $CH_3$ перебувають по один бік від площини ланцюга

$$\begin{array}{cccccccc} -CH_2- & CH & -CH_2- & CH & -CH_2- & CH & -CH_2- & CH- \\ & | & & | & & | & & | \\ & CH_3 & & CH_3 & & CH_3 & & CH_3 \end{array}$$

б) синдіотактична структура – групи $CH_3$ розташовуються суворо послідовно по різні боки від площини ланцюга

$$\begin{array}{cccccccc} & & & CH_3 & & & & CH_3 \\ & & & | & & & & | \\ -CH_2- & CH & -CH_2- & CH & -CH_2- & CH & -CH_2- & CH- \\ & | & & & & | & & \\ & CH_3 & & & & CH_3 & & \end{array}$$

Ізотактичні й синдіотактичні полімери поєднуються під загальною назвою стереорегулярних полімерів. Крім того, у поліпропілені є ділянки ланцюга зі стереоблочною або атактичною структурою, при якій розташування $CH_3$ групи по різні боки від площини ланцюга безладно.

Стереоізомери поліпропілену істотно різняться фізичним і хімічним властивостям. Найціннішим матеріалом є полімер з молекулярною масою 80000 – 200000 і вмістом ізотактичної частини 80 – 95%.

$$
\begin{array}{ccccccccccccccc}
 & & CH_3 & & & & CH_3 & & & & & & & & CH_3 \\
 & & | & & & & | & & & & & & & & | \\
-CH_2 & - & CH & - & CH_2 & - & CH & - & CH_2 & - & CH & - & CH_2 & - & CH - \\
 & & & & & & & & & & | & & & & \\
 & & & & & & & & & & CH_3 & & & &
\end{array}
$$

Вміст у полімері ізотактичної частини залежить від застосованих для полімеризації каталізаторів. В основному полімеризацію пропиляну проводять у присутності каталітичного комплексу, що складається з діетилалюмінійхлориду $A1(C_2H_5)_2C1$ і трихлористого титану $TiCl_3$ (каталізатор Циглера- Натта).

Співвідношення компонентів у каталітичній системі впливає як на швидкість полімеризації, так і на стереоспецифічність. При мольному співвідношенні $A1(C_2H_5)Cl:TiCI_3 = 2:1$ проявляється максимальна активність каталізатора, а при співвідношенні, що перевищує 3:1, – найбільша стереоспецифічність.

З підвищенням температури швидкість реакції полімеризації збільшується, молекулярна маса при цьому знижується. Полімеризацію поліпропілену звичайно проводять в області температур 50 – 100 °С, коли утвориться полімер не розчиняється в реакційному середовищі, а як розчинники застосовують насичені вуглеводні, наприклад, гексан, гептан, бензин і ін. Одночасно розчинники служать осаджувачами для поліпропілену який утворився.

Полімеризація пропиляна протікає з виділенням теплоти, тепловий ефект становить близько 58,7 кДж/моль. Теплота полімеризації виділяється через водяну сорочку реактора.

Виробництво поліпропілену може здійснюватися як періодичним, так і безперервним способом. Економічно більш вигідними є безперервні процеси одержання.

Хіміко-технологічна система по виробництві поліпропілену (рис. 11.21) складається з наступних функціональних підсистем: готування каталізаторного комплексу з діетилалюмінійхлориду й трихлористого титану; полімеризація пропиляна; видалення непрореагованного мономера з реакційної маси; розкладання каталізаторного комплексу; промивання полімеру від залишків каталізатора; віджим розчинника; сушіння поліпропілену; остаточна обробка поліпропілену; регенерація розчинника.

Готування каталізаторного комплексу здійснюється змішуванням 5%-го розчину $A1(C_2H_5)_2C1$ у бензині з порошкоподібним $TiCl_3$ у змішувачі *1*. Суспензія каталізатора надходить у проміжну ємність *2*, з якої дозується в полімеризатор *3*. Полімеризатор представляє собою апарат з мішалкою обсягом 10 $м^3$, постачений сорочкою для охолодження й обігріву (під час запуску) і холодильником-конденсатором *4*. При працюючій мішалці в полімеризатор безупинно подаються рідкий пропилен, каталізаторний комплекс і бензин у наступному співвідношенні (мас.)

Пропилен ........................................30
Каталізатор ($AlL_3$ : $TiCl_3$ = 3:1)........3
Бензин..............................................67

Тривалість перебування реакційної суміші в полімеризаторі при температурі 70 °С и тиску 0,1 МПа становить близько 6 год.

Ступінь конверсії досягає 98%. З полімеризатора продукт у вигляді суспензії вивантажується в збірник *5*, у якому за рахунок зниження тиску до атмосферного відбувається здувка розчиненого в бензині непрореагованного пропиляна й розведення суспензії бензином до співвідношення полімер : бензин = 1:10.

Розведена суспензія обробляється на безперервно діючій центрифузі *6* 25%-вим розчином ізопропилового спирту в бензині (фугатом). При цьому відбувається часткове розкладання компонентів каталізаторного комплексу спиртом з перекладом їх у форму алкоголятів. Розкладання каталізатора завершується в апараті *8* при інтенсивному перемішуванні суспензії підігрітим у підігрівнику *7* до 60 °С фугатом. Суспензія полімеру через збірник *9* подається на вторинне промивання й віджим у центрифугу *10*.

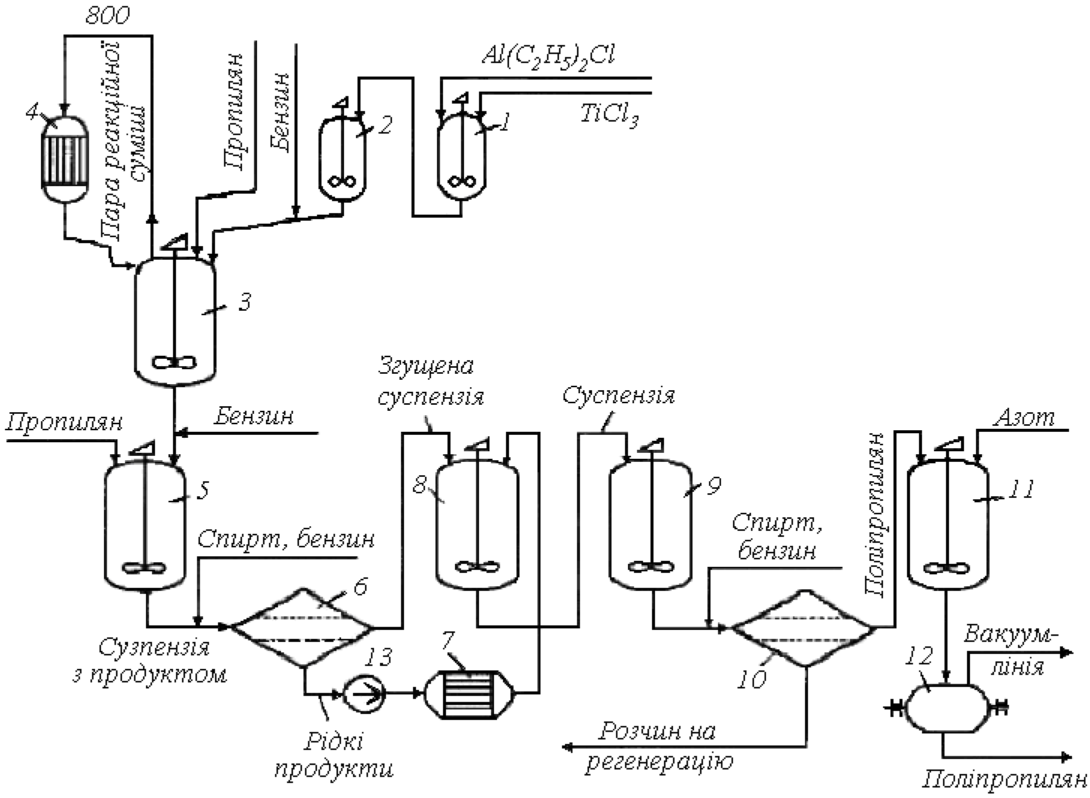



Рис. 11.21. Схема виробництва полі пропиляну:
*1* – змішувач каталізаторного комплекса; *2*, *11* – проміжні ємності; *3* – полімеризатор; *4* – холодильник; *5, 9* – збірники суспензії; *6, 10* – центрифуги; *7* – підігрівач; *8* – апарат розкладання каталізатора; *12* – вакуум гребкова сушила.

Відмитий поліпропілен подають у ємність *11* і сушарку з киплячим шаром *12*, де він висушується гарячим азотом при температурі 95 °С до залишкового вмісту бензину 0,1%. Висушений поліпропілен надходить на

грануляцію й упакування.

Непрореаговані промивні розчини надходять на регенерацію й повертаються в цикл. У всіх апаратах після реактора підтримується інертна атмосфера шляхом подачі азоту. Азот рециркулює по контуру, піддаючись регенерації.

Узагальнені видаткові показники виробництва поліпропілену розраховуючи на 1 т гранульованого полімеру наведені нижче:

| | |
|---|---|
| Пропилен, кг | 1125 |
| Розчинник (бензин), кг | 25 |
| Ізопропиловий спирт, кг | 4 |
| Діетилалюмінійхлорид, кг | 2,4 |
| Трихлористий титан, кг | 1,2 |
| Водяна пара, кг | 3200 |
| Електроенергія, кВт год | 500 |
| Азот, $м^3$ | 70 |
| Охолоджуюча вода, $м^3$ | 400 |

У виробництві поліпропілену на 1 т товарного ізотактичного полімеру утвориться близько 8 кг атактичного поліпропілену.

Одним з основних напрямків удосконалювання технології поліпропілену є розробка більш активних каталітичних комплексів, які можна було б уводити в малій кількості. При цьому відпадає необхідність у стадіях промивання полімеру й регенерації промивного розчину, що значно скорочує енерговитрати, зі схеми й підвищує економічність виробництва.

**Поліетилен $[-CH_2–CH_2-]_n$** представляє собою карбоцепний полімер етилену. Молекулярна маса поліетилену залежно від умов полімеризації коливається від десятків тисяч до декількох мільйонів. Поліетилен – кристалічний полімер: при температурі 20 °С ступінь його кристалічності може досягати 90%.

У наш час існує три основних промислових методи одержання поліетилену:

1) полімеризація етилену при високому тиску (100 – 350 МПа) і температурі 200 – 300 °С у розплаві в присутності ініціаторів (кисню, органічних пероксидів); такий поліетилен називають поліетиленом високого тиску (ПЕВТ) або поліетиленом низької щільності (ПЕНЩ);

2) полімеризація етилену при низькому тиску (нижче 2,0 МПа) з використанням металоорганічних каталізаторів; полімеризація протікає при температурі близько 80 °С у суспензії (у середовищі органічного розчинника); такий поліетилен називають поліетиленом низького тиску (ПЕНТ) або поліетиленом високої щільності (ПЕВЩ);

3) полімеризація етилену при тиску 3 – 4 МПа й температурі 150 °С у розчині з використанням як каталізатора оксидів металів змінної валентності. Одержуваний у цьому випадку поліетилен називають поліетиленом середнього тиску (ПЕСТ).

Поліетилен низького тиску (ПЕНТ) одержують у присутності

каталізаторів Циглера- Натта за аналогією з технологією поліпропілену. Найбільше поширення одержав каталітичний комплекс на основі діетилалюмінійхлориду $A1(C_2H_5)_2C1$ і чотирихлористого титану $TiCl_4$.

Полімеризація етилену здійснюється в реакторі ємнісного типу при тиску 0,2 – 0,5 МПа й температурі 60 – 80 °С. Концентрація каталізатора в бензині приблизно 1 кг/м$^3$, ступінь конверсії етилену досягає 98%, а вміст полімеру в суспензії на виході з реактора близько 100 мг/м$^3$. Відведення теплоти, що виділяється в реакції полімеризації (3600 кДж/кт) здійснюється за рахунок часткового випару розчинника, що після конденсації й охолодження знову вертається в реактор. Схема реакторного вузла показана на рис. 11.22.

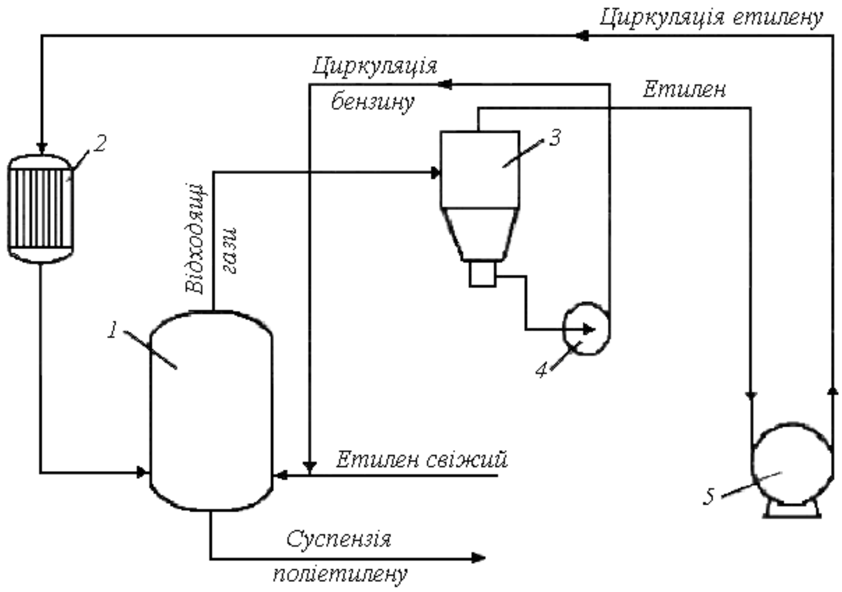



Рис. 11.22. Схема полімеризації етилену при низькому тиску:
*1* – реактор; *2* – холодильник; *3* – циклон; *4* – насос; *5* – газодувка

Хіміко-технологічна система з виробництва ПЕНТ включає такі ж функціональні підсистеми, як і в ХТС виробництва поліпропілену.

Поліетилен високого тиску одержують у технологічному процесі, що складається зі стадій змішування свіжого етилену з поворотним газом і киснем, двоступінчастого стиску газу, полімеризації етилену, поділу поліетилену й непрореагованного етилену, що надходить у рецикл, і грануляції продукту. Для фарбування, стабілізації й наповнення поліетилен-гранулят надходить на стадію конфекціонування, де здійснюється його сухе змішування з добавками, наступне плавлення й повторна грануляція.

На рис. 11.23 наведена принципова технологічна схема установки синтезу ПЕВТ. З установки газорозділення етилен під тиском 1 – 2 МПа й при температурі 10 – 40 °С подається в ресивер *1*, де до нього додається поворотний етилен низького тиску й кисень, використовуваний як ініціатор. Суміш стискується компресором проміжного тиску *2* до 25 – 30 МПа, з'єднується з потоком поворотного етилену проміжного тиску, потім стискується компресором реакційного тиску *3* до 150 – 300 МПа й направляється в трубчастий реактор *4*, де відбувається полімеризація етилену

при температурі 200 – 320°С.

Розплавлений поліетилен, що утворився в реакторі з не прореагованим етиленом (конверсія етилену в полімер становить 10 – 30%) безупинно виводиться з реактора через дросселюючий клапан і надходить у віддільник низького тиску *10*, а поворотний етилен проміжного тиску з віддільника *5* проходить апарати охолодження *6* і сепарації *7*, де охолоджується до 30 – 40 °С і потім подається на усмоктування компресора *3*. У віддільнику низького тиску *10* при тиску 0,1 – 0,5 МПа й температурі 200 – 250 °С з поліетилену виділяється розчинений етилен (зворотний газ низького тиску), що через апарати охолодження *12* і сепарації *13* надходить у компресор *14* і далі на змішування зі свіжим етиленом. Розплавлений поліетилен з віддільника низького тиску *10* надходить в екструдер *11*, а з нього у вигляді гранул – на конфекціонування (фарбування й додаткову обробку).

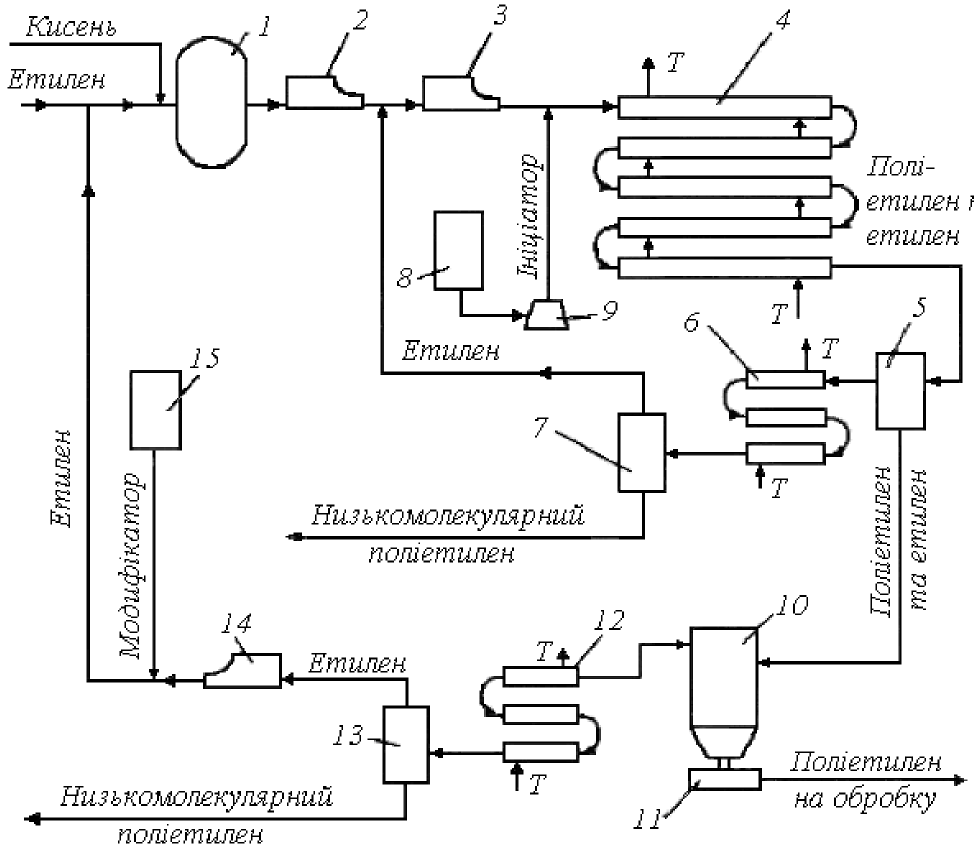



Рис. 11.23. Схема полімеризації етилену при високому тиску:
*1* – ресивер; *2* – компресор проміжного тиску; *3* – компресор реакційного тиску; *4* – трубчастий реактор; *5* – віддільник проміжного тиску; *6, 12* – холодильники; *7, 13* – циклони; *8* – ємність для ініціатора; *9* – дозовочний насос; *10* – віддільник низького тиску; *11* – екструдер; *14* – компресор для рециркулюючого етилену; *15* – емність для модифікатора; *Т* – теплоносій

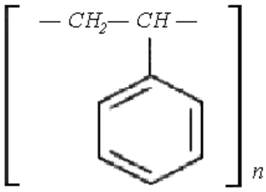
Нижче наведені витрати етилену й енергоресурсів, необхідні для одержання 1 т гранульованого поліетилену ПЕВТ:

| | |
|---|---|
| Етилен, кг | 1030 |
| Охолоджуюча вода, м$^3$ | 160–180 |

Водяна пара, т 0,65

Електроенергія, кВт·год 1000–1200

Трубчасті реактори-полімеризатори, які використовують в установках великої продуктивності, складаються з послідовно з'єднаних теплообмінників типу "труба в трубі" з діаметром труб 50 – 100 мм; довжина реакційної зони в трубчастому реакторі досягає 1000 – 1200 м. Як теплоносій для підігріву етилену й відводу теплоти реакції застосовують перегріту воду з температурою 190 – 230 °С, що надходить у міжтрубний простір противотоком до потоків етилену й реакційної маси.

**Полістирол**  одержують полімеризацією ненасиченого вуглеводню – стиролу.

За обсягом виробництва (більше 10 млн. т на рік) полістирольні пластики посідають третє місце після поліетилену й полівінілхлориду. Матеріали з полістиролу знаходять застосування практично у всіх основних галузях народного господарства, включаючи виробництво електроустаткування, радіоапаратури, меблів, упакування, предметів домашнього побуту.

Полістирол – термопластичний матеріал з високими діелектричними показниками. Він хімічно стійкий, водостійкий і безбарвний, однак має низьку механічну міцність і невисоку теплостійкість. У зв'язку з цим модифікація властивостей полістиролу спрямована на поліпшення його переробки, підвищення його удароміцності, вогне- і атмосферостійкости, прозорості. Поліпшення якості й додавання необхідного комплексу властивостей полістиролу досягається шляхом введення в нього різних домішок, а також способом хімічної модифікації (блокова й щеплена сополімеризація). Одержання полістирольних пластиків з новими якісними характеристиками розширює сферу їх застосування в промисловості.

У промисловості полістирол одержують наступними методами:

1) блокова полімеризація стиролу з неповною конверсією мономера (безперервний спосіб);

2) суспензійна полімеризація стиролу (періодичний спосіб);

3) блочно-суспензійна (емульсійна) полімеризація стиролу (періодичний спосіб).

У наш час використовується кілька варіантів блокової полімеризації стиролу з неповною конверсією мономера. На рис. 11.24 представлена схема такого процесу в каскаді реакторів з перемішуванням. Хіміко-технологічна система складається з наступних функціональних підсистем: полімеризація стиролу; видалення й ректифікація непрореагованого мономера; грануляція полістиролу.

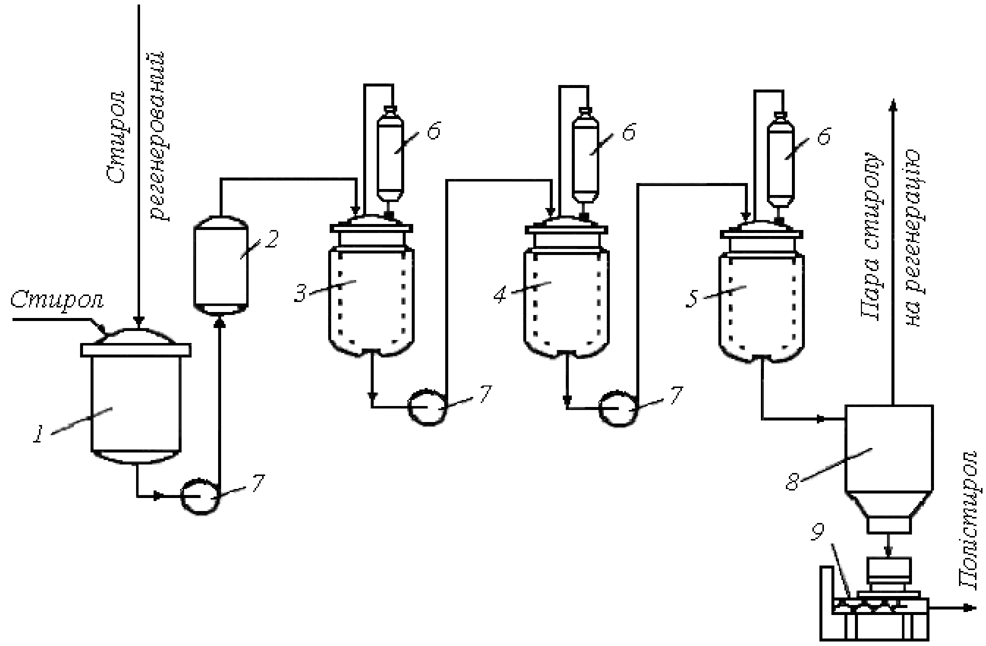



Рис. 11.24. Схема блочної полімеризації полістиролу в каскаді реакторів з перемішуванням:
*1* – ємність для стиролу; *2* – теплообмінник; *3, 4,* 5 – полімеризатори (реактори); *6* – холодильники; *7* – насоси; 6 – вакуум-камера; *9* – екструдер з гранулятором

З ємності *1* стирол дозувальним насосом *7* подається через теплообмінник попереднього підігріву *2* на полімеризацію. Полімеризація стиролу відбувається послідовно в трьох реакторах. У першому реакторі *3* процес протікає при 110 – 120 °С, реакційна суміш що виходить містить близько 30% полімеру; у другому реакторі *4* процес полімеризації проходить при 125 – 135 °С, конверсія мономера досягає 60%; закінчується процес у третьому реакторі каскаду *5* при 140 – 150 °С при сумарній конверсії 80 – 85%. Теплота реакції полімеризації визначається через сорочку реактора, випаром мономера й охолодженням конденсату у зворотному холодильнику *6*.

Передача реакційної маси з одного полімеризатора в інший і далі у вакуум-камеру *8* здійснюється насосами *7*. У вакуум-камері при залишковому тиску 2,0 – 5,3 кН/м$^2$ (15 – 40 мм рт. ст.) віддаляється стирол, який не прореагував. Його пари надходять на регенерацію, потім мономер знову вертається в ємність *1* і змішується з вихідною сировиною. Розплав полістиролу з вакуум-камери *8* надходить в екструдер *9* і на грануляцію.

Одним з істотних недоліків процесу з неповною конверсією мономера служить утворення стирольного конденсату при відгоні стиролу, який не прореагував.

Утилізація конденсату здійснюється по одному з варіантів:

1) очищення ректифікацією з одержанням стиролу зі стандартними показниками якості;

2) полімеризація стиролу з одержанням полістиролу для виробів менш

відповідального призначення.

Виробництво полістиролу в розглянутому випадку входить до складу нафтохімічного комплексу, тому є можливість сполучення стадії очищення конденсату з ректифікацією маси дегідрування стиролу. Таке сполучення процесів забезпечує зниження енергетичних витрат на очищення й виключає установку додаткового обладнання в ХТС по виробництву полістиролу.

## ТЕМА 12. ВИРОБНИЦТВО ХІМІЧНИХ ВОЛОКОН

Хімічні волокна мають велике значення в розвитку народного господарства; з них виробляють товари побутового призначення (тканини, трикотаж, замінники шкіри й ін.) і високоякісні технічні матеріали – корд, транспортерні стрічки, спецтканини (фільтруючі, іонообмінні й ін.).

Хімічні волокна залежно від вихідного волокноутворюючого полімеру ділять на штучні, одержувані хімічною переробкою природних полімерів (целюлози, білків), і синтетичні, які одержують з високомолекулярних сполук, синтезованих з мономерів.

Технологія хімічних волокон складається з готування прядильного розчину або розплаву полімеру, формування (прядіння) волокна і його обробки. Прядильний розчин певної концентрації (7 – 25%) і в'язкості готують розчиненням полімеру в розчиннику; прядильний розплав одержують нагріванням до температури плавлення полімеру, що плавиться без розкладання (поліаміди й поліефіри). Переклад полімеру в розчинений або розплавлений стан забезпечує при наступному формуванні орієнтування молекул уздовж осі волокон, що утворяться. Розчини й розплави ретельно очищають фільтруванням від механічних домішок і пухирців повітря й потім подають на формування.

**Формування волокон** виробляється продавленням прядильної маси (розчину або розплаву) через філь'єру-ниткоутворювач (рис. 12.1), що представляє собою металевий ковпачок, у днищі якого є безліч дрібних отворів (до 25 000 діаметром 0,04 – 0,25 мм). Кожен струмок, що виходить із отвору філь'єри, затвердіває з утворенням елементарного волокна.

Розрізняють три способи формування (прядіння): мокре прядіння з розчину; сухе прядіння з розчину й з розплаву. У процесі мокрого прядіння змердіння струмків відбувається в осаджувальній ванні (розчин електролітів) внаслідок коагуляції полімеру. Мокре прядіння застосовують, наприклад, при формуванні віскозного волокна.

Сухе прядіння з розчину характеризується змердінням струмків у струмі теплого повітря внаслідок видалення розчинника із прядильного розчину. Таким способом прядіння одержують ацетатне волокно, а також деякі синтетичні волокна. Сухе прядіння з розплаву виробляється в струмі холодного повітря або інертного газу; при охолодженні відбувається змердіння струмків полімеру. Подальший процес формування незалежно від способу змердіння струмків здійснюють витягуванням елементарних

волокон за допомогою намотувальних пристроїв (бобіна, ролик, центрифуга). При формуванні й витягуванні відбувається орієнтація лінійних ланцюгів макромолекул уздовж осі волокна, що й обумовлює міцні властивості волокна (рис. 12.2). Сформовані пучки елементарних волокон скручуються в безперервну нитку або ріжуться на короткі відрізки (30 – 150 мм), утворюючі штапельне волокно, з якого потім прядуть нитки так само, як з бавовни.

Обробка волокна включає видалення домішок ретельним промиванням, відбілювання, фарбування, сушіння й деяку текстильну підготовку (замаслювання, крутіння, перемотування).

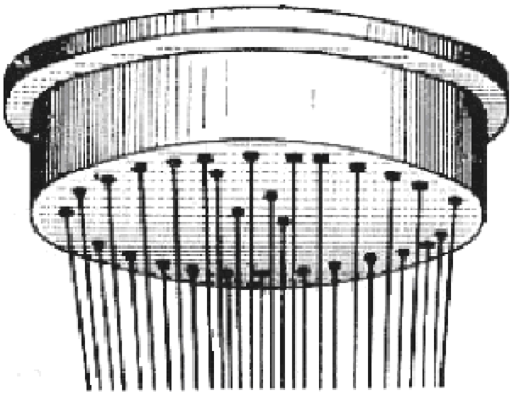


Рис. 12.1. Філь'єра з елементарним волокном

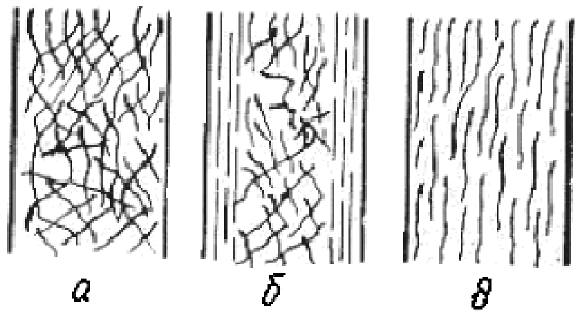



Рис. 12.2. Орієнтація лінійних макромолекул при формуванні волокна:
*а* – безладне розташування молекул; *б* – частково орієнтоване;
*в* – орієнтоване

**12.1. Виробництво віскозного та синтетичного волокон**

Віскозне волокно, що представляє собою регенеровану целюлозу, – найбільш дешеве штучне волокно, і одержують його в промисловості в більших кількостях, причому сировиною служить деревнева сульфітна целюлоза, що надходить у вигляді листів розміром 600 – 800 мм. Вихідна целюлоза піддається мерсеризації – обробці 18 – 20%-м розчином гідроксиду натрію.

У результаті утвориться нова хімічна сполука – лужна целюлоза (алкалицеллюлоза)

$$\left[C_6H_7O_2\ \ OH\ _3\right]_n + nNaOH \rightarrow \left[C_6H_7O_2\ \ OH\ _2ONa\right]_n + H_2O$$

Набряклі аркуші лужної целюлози віджимають від надлишку гидроксида

натрію (луг регенерується й повертається у виробничий цикл) і подрібнюють. Потім здрібнена, пухка маса витримується при 60°С протягом 3 год (процес переддозрівання). При цьому целюлоза окисляється киснем, що супроводжується зниженням ступеня полімеризації (з 800 – 1000 до 500). Така деполімеризация целюлози обумовлює можливість регулювання в'язкості одержуваного надалі прядильного розчину. Після переддозрівання лужну целюлозу обробляють у змішувачі сірковуглецем при 25 – 30°С протягом 2 – 3 годин, у результаті чого утвориться помаранчево-жовтий ксантогенат целюлози (процес ксантогенування):

$$\left[C_6H_7O_2\ (OH)_2ONa\right]_n + nCS_2 \rightarrow \left[C_6H_7O_2\ (OH)_2OC{\overset{S}{\underset{SNa}{\lesssim}}}\right]_n$$

Ксантогенат целюлози на відміну від вихідної й лужної целюлози добре розчинний в 4 – 7%-му розчині гідроксиду натрію; одержуваний грузлий лужний розчин ксантогената целюлози називають віскозою. На сучасних заводах віскозного волокна всі процеси одержання прядильного розчину – мерсеризація, преддозрівання, ксантогенування й розчинення ксантогената целюлози – проводять в одному апараті ВА (віскозний апарат) (рис. 12.3). Отриманий прядильний розчин перед формуванням витримують протягом 16 – 20 год при 14 – 17°С – для дозрівання. У результаті процесів, що протікають під час дозрівання, зокрема неповного омилення ксантогената, підвищується здатність віскози до коагуляції при мокрому способі формування волокна. Для очищення й видалення пухирців повітря, прядильний розчин у період дозрівання фільтрують на рамних фільтр-пресах і відстоюють у баках під вакуумом. Підготовлений прядильний розчин, що містить 6 – 9% целюлози, 6 – 7% гідроксиду натрію, 2,2 – 2,3% сірки й 82 – 83% води, надходить на прядильну машину (процес формування волокна). На рис. 12.4, *а*, *б* представлені схеми прядіння бобінним і центрифугальним способами (див. також рис. 12.10). Прядильний розчин із трубопроводу *1* за допомогою зубчастого прядильного насоса *2* продавлюють через фільтр *3* і по скляній трубці – черв'якові *4* підводять до філь'єри *6*. Філь'єра занурена в осаджувальну ванну *5*. Струмки віскози випливають з неї у водяний розчин реагентів, що коагулюють (сірчана кислота, сульфати натрію й цинку).

Віскозні волокна далі піддають витягуванню й укладанню за допомогою центрифуг або бобін. При центрифугальному прядінні з осаджувальної ванни волокна підхоплюються прядильним диском *8* і через напрямну безупинно опускається й підіймають лійку *9* і потім надходять у центрифугу *10* (швидкість обертання 6000 – 10000 об/хв). На центрифузі волокна закручуються й укладаються на її стінці, утворюючі "паску". На бобінній прядильній машині некручені волокна намотуютьна обертову бобіну *7*, а крутку роблять після обробки.

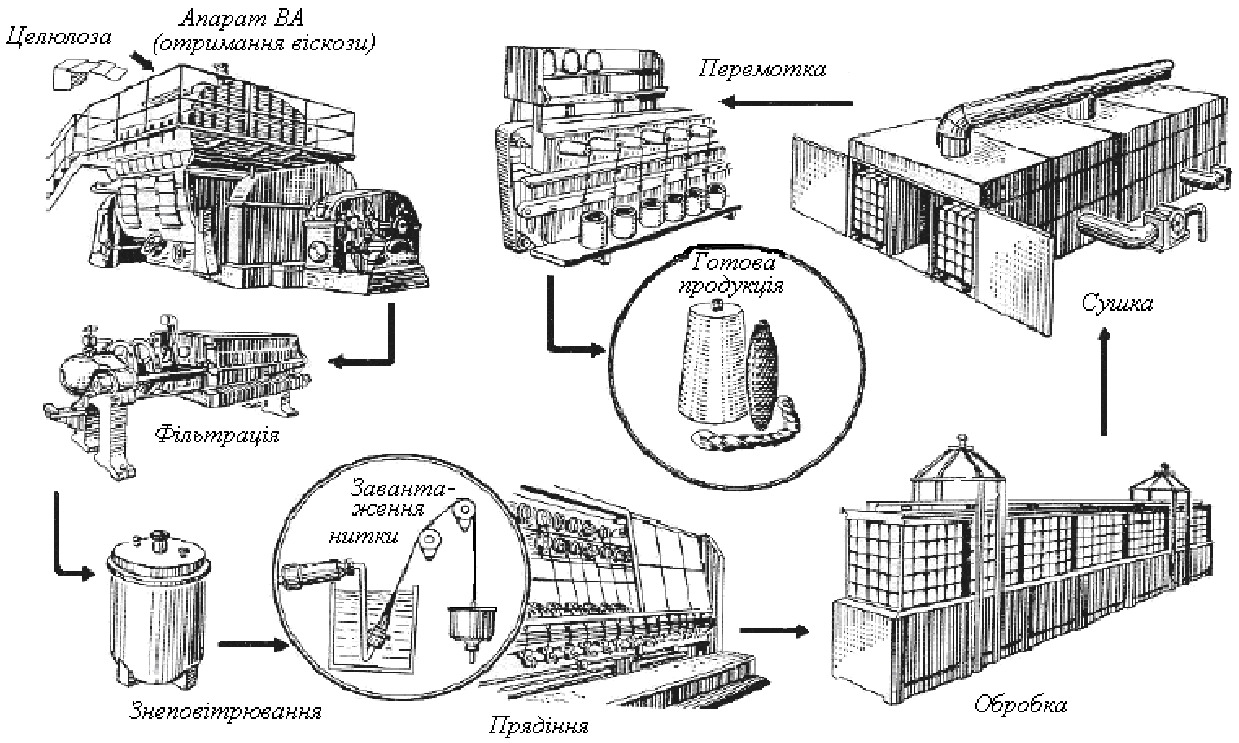



Рис. 12.3. Схема виробництва віскозного волокна

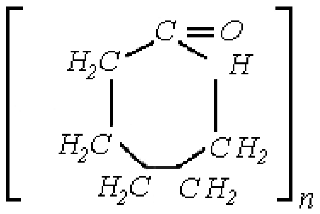
В осаджувальній ванні під дією електролітів відбувається розкладання ксантогената целюлози з утворенням волокон з регенерованої целюлози

$$\left[C_6H_7O_2(OH)_2OC{\overset{S}{\underset{SNa}{\diagup\!\!\diagdown}}}\right] + nH_2SO_4 \rightarrow \underset{\text{регенерована целюлоза}}{(C_6H_{10}O_5)_n} + nCS_2 + nNaHSO_4$$

Обробка волокна відбувається на бобінах й у пасці й включає операції: промивання зм'якшеною водою для видалення електролітів, обробку розчином сульфіту натрію для видалення сірки (десульфурація), відбілювання, замаслювання, сушіння, перемотування, сортування й упакування.

На основі віскози промисловість випускає різноманітний асортимент матеріалів: шовкові, штапельні й кордні тканини, плівковий целофан, штучний каракуль.

**Синтетичні волокна**. Їх одержують із синтетичних полімерів – гетероцепних (поліамідів, поліефірів, поліуретанів й ін.) і карбоцепних (поліакрилонітрила, політетрафторетилена, поліпропілену й ін.). Волокно капрон одержують із поліамідної смоли (полікапроамід) шляхом формування з розплаву; вихідну смолу одержують термічною полімеризацією циклічного мономера капролактаму. Процес іде в присутності води, що ініціює розкриття циклу й полімеризацію з утворенням лінійної макромолекули полімеру



$$\xrightarrow[250-260^{o}C]{H_2O} HO-CO(CH_2)_5NH_{\ n-1}-CO(CH_2)_5NH_2$$

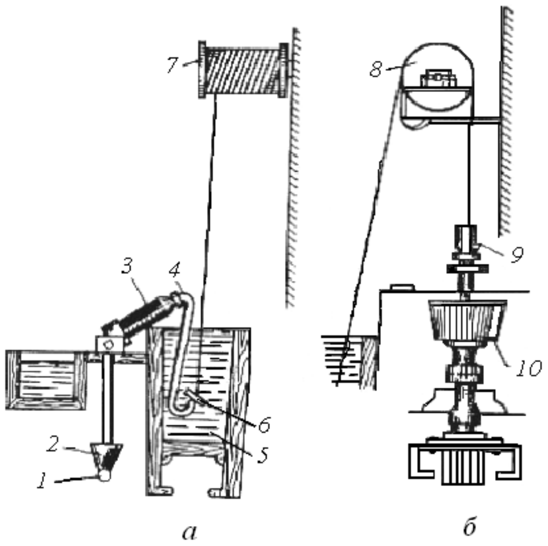



Рис. 12.4. Схема прядіння:
*1* – трубопровід; *2* – прядильний насос; *3* – фільтр; *4* – черв'як;
*5* – осаджувальна вана; *6* – фільєра; *7* – бобіна; *8* – прядильний диск;
*9* – лійка; *10* – центрифуга

Полімеризація, імовірно, протікає по східчастому механізмі; молекулярну масу полімеру (ріст ланцюга) регулюють добавкою оцтової кислоти. На рис. 12.5 показана схема виробництва капрону.

Капролактам у суміші з 5 – 10% води й оцтової кислоти розплавляють в атмосфері чистого азоту (апарати *1*, *2*) і за допомогою дозуючого насоса *3* подають у реакційний U-подібний апарат *4*, постачений тарілками для видалення води й обігріву органічним теплоносієм (250°С). Отриманий грузлий розплав полімеру подають у філь’єри *5*, з яких струмка розплаву, випливає в шахту *6*, охолоджувану повітрям, і затвердіває за допомогою прийомних валиків *7* надходять на бобіну *8*. Потім волокно проходить операції витяжки й крутки, промивається, сушиться й піддається перемотуванню з одночасним замаслюванням.

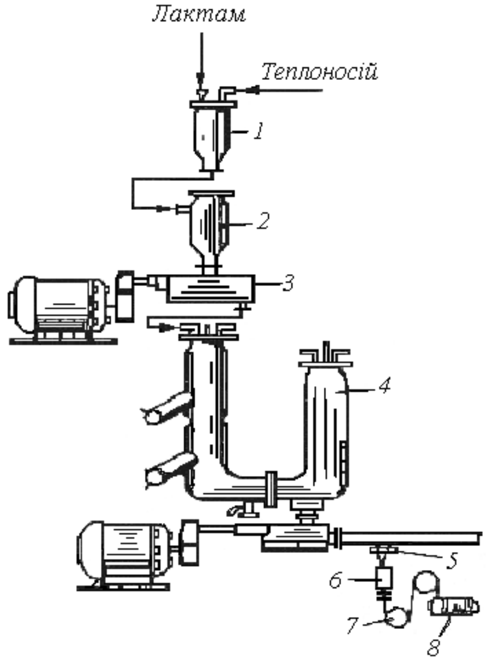



Рис. 12.5. Схема установки для виробництва капрону
*1, 2* – апарати; *3* – насос; *4* – U-подібний апарат; *5* – філь'єра; *6* – шахта;
*7* – прийомні валики, *8* – бобіна

Капрон й інші поліамідні волокна мають високу міцність на розрив, чудову стійкістю до стирання, еластичністю, стійкість до дії мікроорганізмів.

Капрон використовують для виготовлення високоякісного корду, парашутів, приводних ременів й інших технічних виробів, а також предметів побутового призначення.

Поліакрилонітрильне волокно (нітрон) одержують радикальною полімеризацією акрилонітрила (мономер) у водній суспензії в присутності пероксидних сполук

$$\text{т}CH_2 = CH \rightarrow \left[\begin{array}{c} -CH_2 - CH - \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CN \end{array}\right]_n$$

$$\begin{array}{c} | \\ CN \end{array}$$

Розчин полімеру в диметилформамиді піддають формуванню мокрим або сухим способом. Волокно, отримане з поліакрилонітрилу, погано офарблюється й недостатньо еластичне; ці недоліки успішно усуваються одержанням волокна з сополімерів. Акрилонітрильні волокна по виду дуже схожі на вовну й застосовуються для виробництва трикотажних виробів, килимів, хутр и др.

**12.2. Виробництво каучуку й гуми**

Серед великої кількості високомолекулярних сполук у сучасній техніці й

технології каучук знаходить особливо широке застосування.

Каучук є основним компонентом при виготовленні гумових, гумово-тканевих і гумово-металевих виробів, використовуваних у промисловості, сільському господарстві, в транспорті й у господарчому побуті. На основі каучуків одержують більше 40000 найменувань гумових виробів, до їх числа відносяться автомобільні й авіаційні шини, приводні ремені, потреба в яких рахується в десятках мільйонів квадратних метрів на рік, гнучкі шланги й рукава, деталі машин механізмів, предмети санітарії й гігієни й т.д. Таке широке застосування гум пояснюється тим, що вони мають унікальну здатність до зворотних деформацій у сполученні з високою міцністю, еластичністю, опірністю до стирання.

Гуми стійкі до дії багатьох хімічних реагентів, що дозволяє використовувати їх для футеровки хімічних апаратів і при виготовленні деталей ущільнень. Вони газо- і водонепроникні, мають високі діелектричні властивості і є незамінним матеріалом при виробництві кабелю, аеростатів, надувних човнів, скафандрів і т.п. Нові галузі техніки що швидко розвиваються, вимагають розробки сучасних типів каучуков і гум, що витримують температури від –100 до +350 °С, стійких до дії окислювачів, бензину, масел, розчинників, й т.д.

***Сировина й матеріали гумового виробництва***

Сировиною для одержання гуми служать сирий каучук, синтетичні латекси й смоли, регенерат, вулканізуючі речовини, прискорювачі вулканізації, активатори або сповільнювачі вулканізації, барвники, пластифікатори, активні наповнювачі, армуючі й допоміжні матеріали. Основною сировиною, що визначає властивості гум, є каучук.

**Каучуки** є високомолекулярними сполуками. Вони мають лінійну будову й мають здатність до зворотної деформації в сполученні з високою міцністю.

Для виготовлення гум застосовується натуральний і синтетичні каучуки.

Натуральний каучук відноситься до каучукам загального призначення, тобто до каучуків, що застосовують для виготовлення гумових виробів широкого вжитку (шин, ременів, взуття й т.д.).

Синтетичні каучуки залежно від будови макромолекули підрозділяються на органічні, елементоорганічні й неорганічні. Вони можуть бути гомополярними, тобто макромолекули їх складаються з ланок одного мономера, і сополімерними, коли макромолекули містять дві або декілька мономерних ланки.

Натуральний каучук до 1932 р. був єдиним сировинним матеріалом, застосовуваним для виробництва гуми. Одержують натуральний каучук (НК) з молочного соку деяких каучуконосних рослин ("Као-чу", тобто "сльози дерева"), переважно із тропічного дерева гевеї, з якого виділяють 99% усього світового каучуку. Молочний сік (латекс) дерева гевеї містить часточки каучуку (до 30%), зважені у воді (до 60%), білкові речовини (2 – 2,7%), смоли (1,65 – 3,4%), цукристі (1,5 – 4,2%) і мінеральні (0,2 – 0,7%) речовини. На склад латексу впливають вік дерева, пора року, кліматичні умови.

При обробці молочного соку на місці його видобутку кислотами, наприклад оцтової, відбувається коагуляція соку з утворенням гелеподібного продукту. Цей продукт пропускають через вальці, сушать, коптять (для запобігання від загнивання при зберіганні) і у вигляді аркушів, упакованих у стоси, направляють споживачеві.

Макромолекули натурального каучуку

$$\left[\begin{array}{c} \quad CH_3 \\ | \\ -CH_2-C=CH-CH_2 \end{array}\right]_n$$

складаються з елементарних ланок ізопрену; він має малу щільність (917–937 кг/м$^3$) і більшу молекулярну масу (від 150000 до 500000), що відповідає довжині макромолекули 10000 – 40000 ангстрем при поперечному перерізі 3 ангстреми. Такі довгі нитковидні гнучкі макромолекули й визначають фізичні й механічні властивості каучуку. Він має високу еластичність, міцність, малу гігроскопічність й теплопровідність і є чудовим ізолятором. Міцність при розриві його становить від 1 до 4 МПа, а у вулканізованому стані – до 30 МПа.

НК є термогнучким полімером. При нагріванні вище 200°С він розкладається з утворенням ізопрену й інших низькомолекулярних сполук, а при радіаційному опроміненні виділяється водень. Натуральний каучук розчиняється в бензині, бензолі, сірковуглеці й ін. з утворенням грузлих розчинів, які використовуються як клеї.

Оскільки в макромолекулі каучуку є подвійні зв'язки, він вступає у взаємодію з галогенами, тиоспиртами, тіокислотами, киснем, озоном й ін. При взаємодії із сіркою й органічними перекисами лінійна структура макромолекул натурального каучуку перетворюється в сітчасту "(процес вулканізації). Це властивість каучуку лежить в основі одержання гуми.

Натуральний каучук в основному застосовується для виготовлення гуми, причому більша його частина використовується для одержання автомобільних шин і тільки близько 1 % застосовується у взуттєвій промисловості й для одержання гумового клею.

Синтетичні каучуки (СК) зараз займають провідне місце (близько 2/3 усього виробленого у світі каучуку) при виробництві гуми.

Залежно від застосування СК підрозділяють на каучуки загального призначення: бутадієновий (ВКВ), бутадієн-стирольний (СКС), бутадієн-метилстирольний (СКМС), ізопреновий (СКИ); каучуки спеціального призначення: бутадієн-нитрильний (СКН), хлоропреновий (наірит), бутилкаучук, тиоколовий, силіконовий (СКТ) і ін.

Перший у світі синтетичний каучук був отриманий у в 1932 р., трохи пізніше каучук стали одержувати в Німеччині (1938 р.) і США (1942 г). Процес одержання синтетичного каучуку включає дві стадії: синтез мономерів і полімеризацію або поліконденсацію мономерів.

Для одержання СК і латексів застосовують так звані каучукогенні мономери: бутадієн, стирол, ізопрен, хлоропрен, з-бутилен й ін.

*Натрій-бутадієновий каучук* (ВКВ) є першим каучуком, отриманим

синтетичним шляхом по методу акад. Лебедєва С. В. полімеризацією бутадієну в присутності металевого натрію. Бутадієн для цієї мети одержали з етилового спирту в присутності каталізаторів. Його одержують в основному, дегідруванням бутану.

Натрій-бутадієновий каучук має низькі адгезійні властивості й еластичність, характеризується невисокими властивостями міцності й морозостійкістю в порівнянні з натуральним й іншими синтетичними каучуками, тому в наш час він практично не застосовується.

*Бутадієн-стірольні каучуки* (СКС, СКМС) одержують із бутадієну $CH_2=CH–CH=CH_2$ и стиролу $C_6H_5CH = CH_2$ (СКС), бутадієну й метилстиролу $C_6H_5CCH_3 = CH_2$ (СКМС). Процес сополімеризації наведених вище мономерів проводять емульсійним способом за безперервною схемою.

Залежно від вмісту стиролу бутадієн-стирольні каучуки маркірують різними числовими індексами, наприклад, каучук типу СКС – 10, містить 10% стиролу й 90% бутадієну.

При збільшенні в каучуках стиролу або метилстиролу погіршуються клеюча здатність, еластичні властивості, морозостійкість, але поліпшуються показники міцності.

Вулканізовані каучуки СКС і СКМС мають низьку міцність, яка різко зростає (в 10 – 12 разів) при введенні в гумову суміш газової сажі. Діелектричні властивості цих каучуків наближаються до властивостей натурального, а молекулярна маса збільшується від 10000 до 100000.

На рис. 12.6 показана схема установки для одержання бутадієн-стирольного каучуку. Бутадієн зі збірника 1 і стирол зі збірника 2 надходять у змішувач 3. В апараті 4 готується водяний розчин емульгатора (олеат натрію, каніфольне мило й ін.), його подають у батарею полімеризаторів 5.

Сюди надходить суміш мономерів зі змішувача *3*, а також додаються ініціатори (персульфати) і регулятори. У полімеризаторах суміш перемішується й проходить всі апарати батареї зі швидкістю, достатньої для того, щоб за час знаходження мономерів у реакторах прореагувало приблизно 60% вихідної сировини з утворенням латексу. Суміш латексу й непрореагованих мономерів направляють далі через дросель *12* у збірник *6*, де більша частина мономерів відокремлюється від латексу й вакуум-насосом *7* і компресором *8* подається на конденсацію. Латекс надходить у колону *9*, що працює при розрядженні, для остаточної віддувки мономерів водяною парою.

Бутадієн і стирол з конденсаторів *10* й *11* знову повертаються в процес.

Латекс, відділений від мономерів, далі надходить на коагуляцію, що проводять змішуванням його з електролітами, тобто з розчинами солей (NaC1) або кислот ($CH_3COOH$). Гелеподібний продукт що утворився промивають водою, зневоднюють і подають на лентовідливочну машину. Латекс у вигляді стрічки виходить, просушується гарячим повітрям, припудрюється тальком і скручується в рулони. Рулони запаковують в мішки з тканини, просоченої нітролаком, або в мішки з полівінілхлориду й відправляють на склад готової продукції.

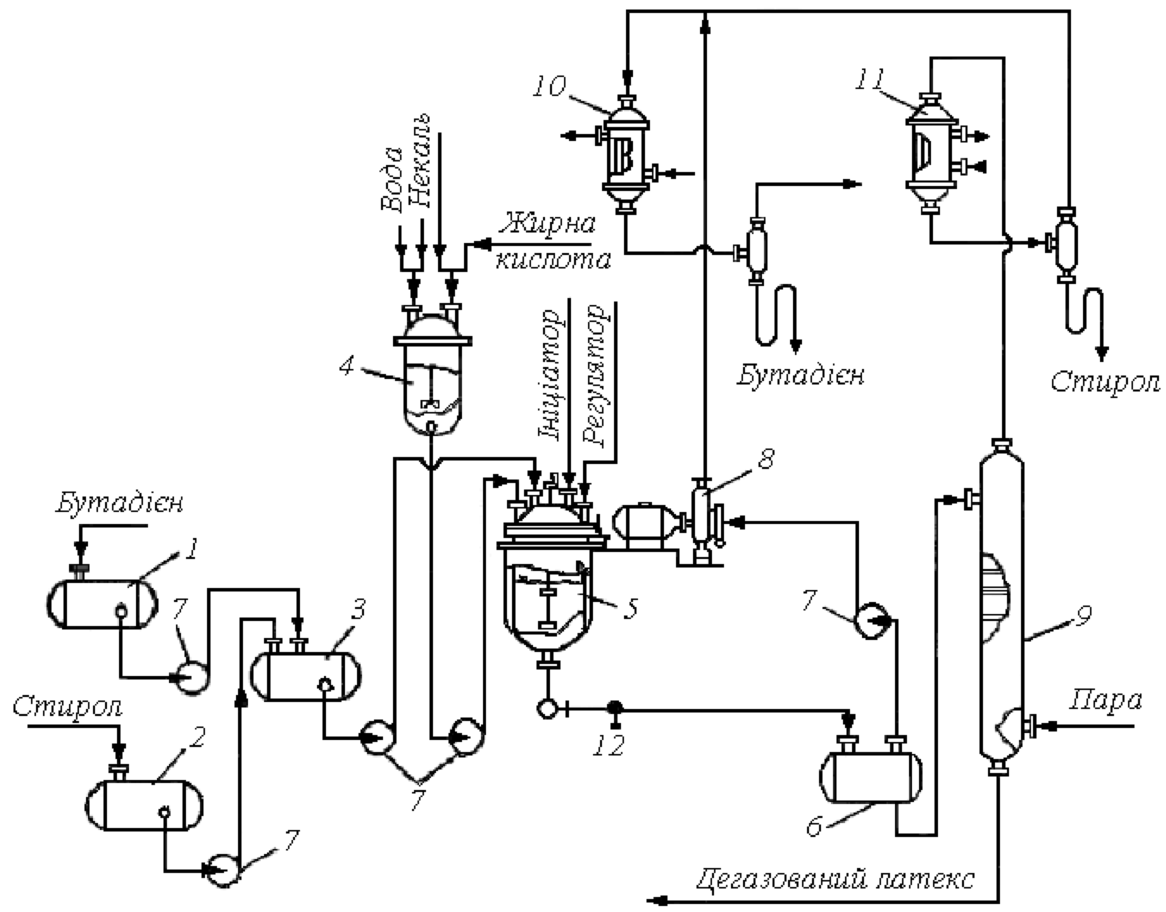



Рис. 12.6. Схема установки для одержання бутадієн-стирольного каучуку:
*1, 2* – збірники; *3* – змішувач; *4* – апарат для готування емульгатора;
*5* –полімеризатор; *6* – збірник латексу; *7* – вакуум-насоси; *8* – компресор;
*9* – відпарна колона; *10, 11* – конденсатори; *12* – дросельний вентиль

Із цієї групи каучуків найбільше застосування знаходять каучуки СКС – 10, СКС – 30, СКМС – 10, СКМС – 30. Каучуки СКС – 30 і СКМС – 30 відносяться до універсальних. Вони використовуються для виготовлення шин, транспортерних стрічок, взуття й інших гумових виробів. Каучуки СКС – 10 і СКМС – 10 мають високу міцність при стиранні, твердість, розчиняються в бензині, бензолі й інших вуглеводнях, добре змішуються з різними інгредієнтами гумових сумішей. Міцність на розрив ненаповнених гум на основі цих каучуків невисока. Для підвищення механічних властивостей до складу гум додають наповнювачі, наприклад 50 мас, часток сажі. Такі гуми мають міцність на розрив 20 – 25 МПа й температуру склування від –72 до –77°С.

*Синтетичний ізопреновий каучук (СКІ),* отриманий вперше в Радянському Союзі, знаходить широке застосування для одержання гуми. Його готовлять полімеризацією ізопрену (~15%) у розчині ізопентана або іншого розчинника безперервним методом при температурі 18 – 25 °С у присутності комплексних каталізаторів (металевого літію, тетрахлориду титану, тризобутил-алюминію, триетилалюмінію й ін.):

$$nCH_2 = \underset{CH_3}{\underset{|}{C}} - CH = CH_2 \rightarrow \left[ -CH_2 - \underset{CH_3}{\underset{|}{C}} = CH - CH_2 \right]_n$$

СКІ має високу міцність клеючу здатність, зберігає свої властивості при нагріванні до +100°С. За своєю будовою, фізичним, технологічним, еластичним й експлуатаційним властивостям СКІ близький до НК, тому, на відміну від інших каучуків загального призначення, він цілком може замінити натуральний каучук при виготовленні гуми.

Гуми, одержувані зі СКІ, набрякають у маслах, бензині й інших органічних речовинах, окислюються киснем повітря, морозостійкі й газонепроникні.

*Хлоропреновий каучук* (наірит) одержують емульсійною полімеризацією хлоропрену

$$nCH_2 = \underset{Cl}{\underset{|}{C}} - CH = CH_2 \rightarrow \left[ -CH_2 - \underset{Cl}{\underset{|}{C}} = CH - CH_2 - \right]_n$$

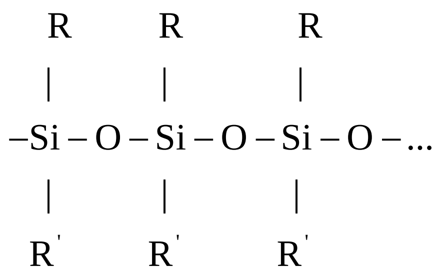
Процес проводять у водному середовищі в присутності емульгатора (олеінат натрію). Одержуваний латекс коагулюється при взаємодії з кислотами й солями, після чого гелеподібний продукт промивають, сушать і перетворюють в аркуші, блоки, бруски. Середня молекулярна маса такого каучуку – 100000. Наірит не вимагає спеціальної пластифікації, тому що має високу клейкість. Це пружне, але більш тверда в порівнянні з натуральним каучуком речовина.

Властивості міцності його близькі до властивостей натурального каучуку. Він нерозчинний у вуглеводнях жирового ряду, але розчиняється в хлорованих й ароматичних вуглеводнях, стійкий до впливу світла, озону, кисню, вогнестійкий.

При одержанні гуми каучук вулканізують у присутності окислів цинку, ртуті й ін. Гуми, одержувані на його основі, мають високу міцність від 22 до 35 МПа при відносному подовженні 800 – 1000%.

Наірит нестійкий при зміні температур, твердіє при зберіганні, а при нагріванні від нього відщепляєтся хлористий водень. Застосовується він головним чином у виробництві ременів, транспортерних стрічок, клеїв, для виготовлення кабелю.

Кремнійорганічні (силіконові) каучуки одержують при поліконденсації циклічних силоксанів або лінійних силоксандиолів. Полімери мають лінійну будову, наприклад



де R, R' – метильні, етильні, фенильні, вінільні й інші групи

Кремнійорганічні каучуки можуть бути високомолекулярними (молекулярна маса від 500000 до 1000000) і низькомолекулярними- від 20000 до 100000. Каучуки озоно-, морозо- і термостійкі, але їх механічні властивості, масло- і нафтостійкість гірші, ніж будь-якого іншого каучуку. На відміну від інших видів вулканізацію кремнійорганічних каучуків ведуть у присутності органічних перекисів (наприклад перекису бензоіла) при нагріванні до 200 °С. Силіконові каучуки використовуються при одержанні гум з підвищеної морозо- і теплостійкістю, а також для виготовлення деталей, що працюють на стиск. З гуми готовляють жаротривкі прокладки, ущільнення, клапани, електроізоляцію й т.д.

У наш час випускається кілька видів каучуків: діметилсилоксановий СКТ, метилвинилсилоксановый СКТВ, етилсилоксановий СКТЕ, фенілсилоксановий СКТ ФВ, бор- і фосфорсилоксанові, низькомолекулярні каучуки СКТН, СКТН–1 й ін.

Гуми, виготовлені на основі силіконових каучуків, починають розкладатися при температурі 600 – 700°С, але протягом декількох секунд вони можуть витримувати температуру 3000 °С.

**Допоміжні матеріали.** Синтетичні латекси – складні колоїдні системи, що містять до 35% каучуків із частками розміром від $5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-4}$ см. Вони стійкі у воді завдяки присутності в системі емульгатора.

Латекси одержують емульсійною полімеризацією й сополімеризацією. Найбільше застосування знаходять бутадієн-стирольні, хлоропренові, бутадієн-нитрильні, бутадієн-вініліденхлоридні латекси. Вони широко використаються у виробництві губчастих виробів, нетканевих матеріалів, тонкостінних виробів, для просочення волокон, у виробництві паперу, шкіри, фарб і т.д. Особливо незамінні латекси при виготовленні ізоляційних виробів й як просочувальний матеріал для тканин, використовуваних при виготовленні шин і гумо-технічних виробів, що дозволяє підсилити міцність корду й тим самим збільшити строк експлуатації шин.

Синтетичні смоли вводять у гумову суміш й у просочувальні склади як добавки до каучуку для поліпшення обробки гумової суміші, підвищення її зносостійкості й міцності гумових виробів. Найбільше застосування з полімерів знаходять поліізобутилен, поліпропілен, полівінілхлорид, фенолоформальдегідні смоли.

*Регенерат* – матеріал, одержуваний у результаті переробки відходів

гумового виробництва, гум, зношених шин й інших виробів. Одержують регенерат тепловою обробкою тонко здрібненої гуми протягом 10 – 16 год при 150 – 200 °С в присутності пластифікаторів й інших речовин. У результаті нагрівання відбуваються девулканізація гуми й матеріал перетворюється в пластичну масу.

Регенерат широко застосовується в гумовій промисловості, тому що він в 3 – 5 разів дешевше каучуку. Крім того, введення регенерата в гумову суміш полегшує її обробку й виготовлення виробів, збільшує хімічну стійкість гум й їх опір старінню.

*Армуючі матеріали,* застосовувані при виготовленні гумових виробів, дозволяють їм зберігати свої розміри під навантаженням або при нагріванні. При роботі каркас, що вводять у гумові вироби, із тканини або металу сприймає все механічне навантаження, регулює деформуємість виробу, а гума надає йому необхідну еластичність. Залежно від призначення виробів армуючими матеріалами можуть бути сталеві троси й дріт, природні й хімічні волокна, різні тканини й т.д.

*Інгредієнти гумових сумішей.* Гума – матеріал, здатний до більших високоеластичним деформаціям. Одержують її з каучуку (або регенерату) або із суміші каучуку й інших речовин, що одержали назву інгредієнтів. Число речовин, що входять у сміття ставши гумовою сумішю, залежить від умов роботи гуми й виробів на її основі й коливається від 5 до 20.

Як вказувалося раніше, макромолекули каучуку мають лінійну або розгалужену будову, тому для перетворення лінійної структури в просторову (сітчасту) у гумову суміш додають, вулканізуючі речовини (сірку, окисли й перекиси металів й ін.) які утворюють поперечні містки між довгими ланцюгами макромолекул (процес вулканізації). Вулканізація може бути викликана ядерним опроміненням, у цьому випадку вулканізатор не потрібен.

Процес вулканізації можна прискорити введенням у гумову суміш прискорювачів вулканізації (полісульфіди, каптакс й ін.), які сприяють також поліпшенню фізико-механічних властивостей гуми. У ряді випадків при одержанні гуми для прискорення або вповільнення дії прискорювачів у суміш уводять активатори, а при необхідності й сповільнені процесу вулканізації. Механічні й інші властивості гуми поліпшують введенням у суміш активних наповнювачів (сажі, двоокису кремнію, титану, окису цинку й ін.) у вигляді тонкоподрібнених порошків, кількість яких коливається від 15 до 100 мас, часток і більше на 100 мас, часток каучуку.

Неактивні наповнювачі (крейда, тальк, каолін й ін.) незначно підвищують властивості міцності гуми, але вони поліпшують оброблюваність сирої гуми й знижують її вартість.

Для поліпшення оброблюваності сирої гуми, рівномірного розподілу інгредієнтів у суміші, підвищення її еластичних властивостей до складу суміші додаються пом’якшувачі або пластифікатори, які трохи знижують міцність, але підвищують пластичні властивості гуми. При використанні каучуків загального призначення як пластифікатори застосовуються

вуглеводні (від 5 до 30 мас, часток), органічні жирні кислоти (1 – 2 мас, часток), смоли (3 – 10 мас, часток), а в каучуки спеціального призначення – ефіри (дибутилфталат) і синтетичні смоли (фенолоформальдегідні й ін.).

Вироби з каучуку й гуми під дією кисню повітря навіть у стані спокою старіють, стають тендітними й ламкими. Для запобігання або вповільнення цього процесу до складу гумової суміші вводять протистарителі (феноли, ароматичні аміни й ін.). Для додання кольору виробам з гуми застосовують наповнювач – колоїдальну кремінну кислоту (білу сажу) або окис цинку й барвники. Пористу гуму (гуму, що містить осередки, заповнені газом) одержують введенням у суміш вуглекислого амонію, діазосполучень й ін., що розкладаються при нагріванні з виділенням газів. Крім перерахованого вище, у вироби додають гумові клеї, змащення, розчинники, пудри (для зниження злипання напівфабрикатів) і ін.

### 12.3. Виготовлення гумових виробів

Процес виготовлення гумових виробів складається з декількох стадій:

1) готування сирої гумової суміші з інгредієнтів;

2) виготовлення або формування заготівель або виробів із сирої гумової суміші;

3) вулканізація виробів;

4) обробка виробів.

**Готування гумової** суміші включає операції, пов'язані з підготовкою сировинних матеріалів і їх змішування.

Змішування складової гумової суміші здійснюють у гумозмішувачах, черв'ячних пресах або на вальцях (рис. 12.7).

Гумова суміш подається у вальці між двома валками, закріпленими в станині. Оскільки передній валок обертається повільніше заднього валка, окружні швидкості обертання валків різні. При проходженні гумової суміші через зазор між валками в ній виникають деформації зрушення, що призводить до рівномірного зсуву інгредієнтів.

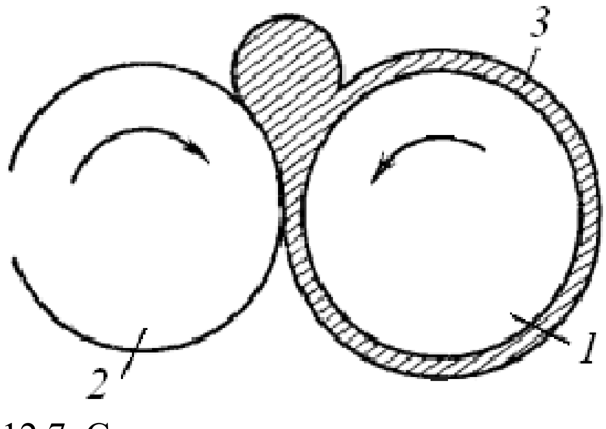



Рис. 12.7. Схема приготування гуми на вальцях:
*1* – передній валок; *2* – задній валок; *3* – гумова суміш

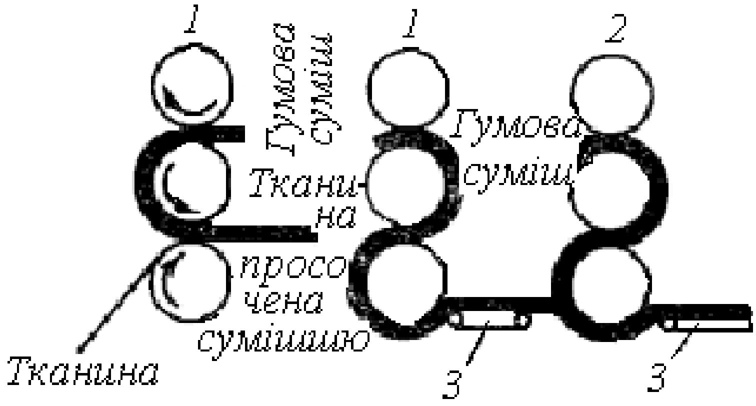



Рис. 12.8. Схема роботи каландрів:
*1*, *2* – каландри; *3* – транспортери

**Для виготовлення заготівель, деталей, трубок, прогумованих тканин і т.д.** застосовуються черв'ячні преси, каландри.

Схема роботи каландра показана на рис. 12.8. Вироби складного профілю збирають із попередньо заготовлених частин і деталей (прогумовані тканини, металеві каркаси й т.п. ), з'єднують їх між собою склеюванням або підпресуванням. Окремі вироби одержують із латексів, наприклад пористі гуми (вспінювання латексу), а тонкостінні вироби (рукавички й ін.) одержують методом занурення форм у латекс, з наступною його коагуляцією, сушінням і вулканізацією одержуваних виробів.

**Вулканізація** є заключною стадією виготовлення гумових виробів, основне призначення якої складається в закріпленні отриманої форми виробом і додаванні виробу властивостей гуми.

Кількість вулканізатора, що вводять у гумову суміш, впливає на властивості гуми (табл. 12.1).

Таблиця 12.1. Приблизний склад гумових сумішей

| Гуми | Тип каучуку | Склад суміші, масс. частини на 100 мас. частин каучуку | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | вулкані-затор | приско-рювач | напов-нювач | противно-старитель | пластифі-катор |
| М'яка | НК | 2,75 | 1,5 | 56 | 1,0 | 4,0 |
| М'яка | СКС – 30 | 2.0 | 0,6 | 55 | 0,45 | 7,0 |
| М'яка | СКН – 40 | 1,5 | 0,8 | 50 | – | 1,5 |
| Тверда (ебоніт) | НК, СКС СКИ и др. | 25 – 30 | 0,2 | 30 | – | 2 |

Велике число гумових, гумово-тканевих й інших виробів піддають вулканізації при температурі 125 – 180°С у апаратах, що працюють під тиском в атмосфері насиченої пари, гарячого повітря й ін.

Тривалість вулканізації виробів залежить від температури, тиску, габаритів виробу, складу гумової суміші, середовища, апаратури,

застосовуваної при вулканізації. Повинен підтримуватися оптимальний режим вулканізації, тому що від цього в значній мірі залежать властивості міцності гуми.

Вулканізацію гумових виробів проводять в апаратах різного типу, пристрій яких залежить від складності виготовлених виробів і типу їх конструкції. Найбільше застосування знаходять вулканізаційні преси, автоклави, камери, апарати барабанного типу й інших.

Розглянемо процес вулканізації гумової покришки із застосуванням автоклава (рис. 12.9). У вулканізаційні камери *5* (14 – 22 шт.), розташовані на столі *4* і плунжери, що переміщаються усередині барабана за допомогою, *3*, укладаються покришки *6* або шини із вкладеними в них варильними камерами *1*, усередину яких подається перегріта вода під тиском. Варильна камера, що представляє собою тонкостінну гумову оболонку, притискає покришку *6* до стінок вулканізаційної камери, що обігріває зовні парою під тиском. Такий пристрій автоклава дозволяє забезпечити рівномірний процес вулканізації гумових виробів й одержати вироби високої якості.

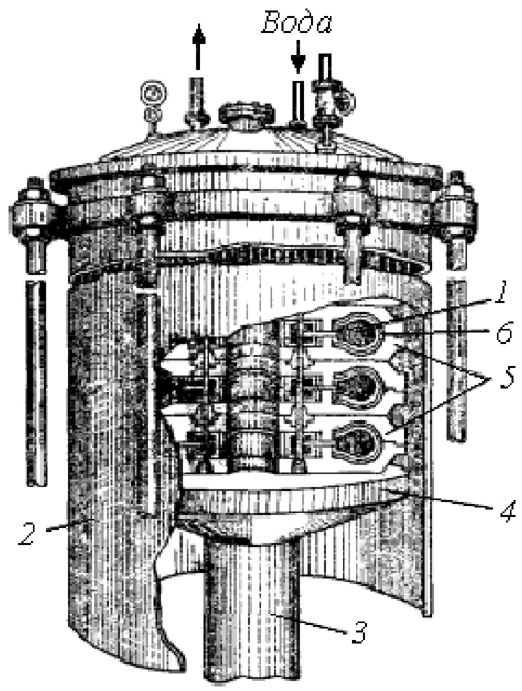



Рис. 12.9. Схема автоклава-пресу:
*1* – варильна камера; *2* – барабан; *3* – плунжер; *4* – стіл;
*5* – вулканізаційні камери; *6* – покришки

Вироби, отримані після вулканізації, повністю втрачають свої пластичні властивості, але здобувають еластичність, підвищені властивості міцності й зносостійкість й ін.

Після вулканізації всі гумові вироби піддаються обробці. При цьому усуваються заусениці, відбувається зачищення, обточування, шліфування виробів, а в ряді випадків й їх фарбування з метою запобігання від старіння (автомобільні шини) або для поліпшення зовнішнього вигляду (галоші, м'ячі

й ін.). Всі вироби для визначення сортності піддаються огляду з метою виявлення дефектів і з'ясування можливості їх усунення без зміни якості виробів.

Визначення властивостей й якості виробів здійснюється лабораторними, стендовими, експлуатаційними випробуваннями. При цьому визначаються фізико-механічні властивості, тепло- і морозостійкість, довговічність, опір старінню й стиранню.

У наш час випускається великі асортименти гумових виробів, властивості й призначення яких визначаються в основному властивостями застосовуваного каучуку (табл. 12.2).

Залежно від властивостей і застосування гуми їх ділять на групи:

1) гуми загального призначення (шини, взуття, ремені й ін.), експлуатовані при інтервалі – 50 до + 110°С; такі гуми виготовляються на основі каучуків НК, ВКВ, СКІ, СКС, СКМС й ін.;

2) теплостійкі гуми (деталі літаків, машин й ін.), одержувані з силіконових каучуків і фторкаучуків;

3) гуми, стійкі до дії низьких температур, одержувані з силіконів і фторкаучуків;

4) гуми, стійкі в окисних середовищах, у розчинах кислот, лугів і солей і т.д. ; їх готують на основі наириту, фторкаучуків, бутилкаучуків й ін.;

5) маслостійкі гуми, стійкі до дії нафти й продуктам її переробки, одержувані з фторкаучуків, бутадієн-нитрильних й інших каучуків.

Поряд із цими гумами знаходять застосування газонаповнені гуми, стійкі до впливу радіації, що володіють високими диелектричними властивостями.

Таблиця 12.2. Основні види каучуків і деякі властивості гуми на їх основі

| Каучук | Вихідні | Щільність каучука $10^3$ кг/м$^3$ | Характеристика гуми | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Межа міцності при розтяганні, МПа | Відносне подовження, % | Теплостійкість, $^oC$ | Основні властивості |
| Натуральний | Ізопрен | 0,917 – 0,937 | 20 – 30 | 600 – 850 | 80 – 110 | Набрякають в маслах, бензині, морозостійкі до –50$^oC$, окислюються кмснем |
| Синтетичний ізопреновий | Ізопрен | 0,91 | 25 – 30 | 600 – 850 | 50 – 100 | Висока еластичність, морозостійкість і прочність при стиранні, підвищена окисляємість, набрякає в бензині, маслах і ін. |
| Натрій–бутадієновий | Бутадієн | 0,91 | 10 – 15 | 350 – 450 | 80 | Мала еластичність, легкість окислення і нижня хімічна стійкість |
| Бутадієн–стирольний | Бутадієн, стирол | 0,92 – 0,98 | 20 – 25 | 550 – 650 | 80 – 100 | Висока прочність при стиранні, обмежена еластичність і морозостійкість, легко окислюється |
| Бутадієн–метилстирольний | Бутадієн, метилстирол | 0,92 – 0,98 | 19 – 22 | 700 – 900 | 80 – 100 | Висока прочність при стиранні, низька морозостіййкість і еластичність, різко окислюються |
| Бутадієн–нитрильний | Бутадієн, акрилонітрил | 0,96 | 27 – 30 | 550 – 650 | 100 – 110 | Не набрякають в рідкому паливі і маслах, низька морозостійкість і еластичність, легко окислюються |
| Ніприт | Хлоропрен | 1,15 – 1,23 | 20 – 35 | 600 – 700 | 110 – 120 | Мала набрякаємість в бензинах і маслах, висока атмосферо– і хімічна стійкість |
| Бутилкаучук | Ізобутилен Ізопрен | 0,92 | 15 – 22 | 500 – 600 | 120 | Висока атмосферостійкість и газонепроникність, набрякають в рідкому паливі і маслах |
| Полісилоксановій (силіконовий) | Диалкіл–силандіоди | 1,60 – 2,20 | 4 – 8 | 220 – 300 | 250 – 300 | Висока газонепроникність, морозостійкість, еластичність, кислородостійкість, набрякають в бензині і маслах |
| Фторкаучук | Фтористий вініліден, гексофтор пропилен ін.. | 1,80 – 1,90 | 20 – 25 | 250 – 550 | 200 – 250 | Хімічна інертність, морозо– і кислородостійкість, масло– і бензиностійкість |

*Примітки: Крім зазначених видів знаходять застосування полиизобутиленовый, полісульфідні, уретанові, каучуки типу СКД, бутадієн–метилвенил–піридинові, піпериленові, хлорсульфополіетиленові, етилен–пропіленові каучуки. Наповнювачем гум є сажа.*

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Бесков В.С., Сафронов В.С. Общая химическая технология и основы промышленной экологии: Учебник для вузов. – М.: Химия, 1999. 472 с: ил.

2. Общая химическая технология. Под редакцией проф. Амелина А. Г. М., «Химия», 1977. 400 стр.

3. Бесков В.С. Общая химическая технология: Учебник для вузов. – М : ИКЦ «Академкнига», 2005. – 452 с: ил.

4. Кутепов А. М. и др. Общая химическая – технология: Учеб. для техн. вузов / А. М. Кутепов, Т. И. Бондарева, М. Г. Беренгартен. 2–е изд., испр. и доп. – М.: Высш. шк., 1990. – 520 с; ил.

5. Химическая технология органических веществ : учеб. пособие / Т.П. Дьячкова, В.С. Орехов, М.Ю. Субочева, Н.В. Воякина. – Тамбов: Изд–во Тамб. гос. техн. ун–та, 2007. – 172 с. – 100 экз. – ч. 1.

6. А.В. Милованов, СМ. Ведищев Топливо и смазочные материалы. Топливо и смазочные материалы: Учеб. пособие. Тамбов: Изд–во Тамб. гос. техн. ун–та, 2003. 80 с.

7. Справочник нефтепереработчика: Справочник/Под ред. Г. А. Ластовкина, Е. Д. Радченко и М. Г. Рудина. – Л.: Химия, 1986. – 648 с, ил.

8. Основы химической технологи под. ред. И. П. Мухленова. – М.: Высшая школа, 1991

9. Ахметов С. А. и др. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа: Учебное пособие / С. А. Ахметов, Т П. Сериков, И. Р. Кузеев, М.И. Баязитов; Под ред. С. А. Ахметова. – СПб.: Недра, 2006. – 868 с; ил.

10. Антонов В.М., Лапидус А.С. Производство ацетилена. – М.: Химия, 1970.

11. Арсентьев П.П. и др. Общая металлургия. – М.: Металлургия, 1986.

12. Башкатов Т.Е., Жигалин Я.Л. Технология синтетических каучуков – М.: Химия, 1980.

13. Белов П.С. Основы технологии нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1982.

14. Богомолов А.И. и др. Химия нефти и газа. – Л.: Химия, 1986.

15. Брацихин ЕА., Шульгина Э.Б. – Технология пластических масс. –Л.: Наука, 1982.

16. Ворфоломеев С.Л., Калюжный СВ. Биотехнология. – М.: Высшая школа, 1990.

17. Догадкин БА. Химия эластомеров. – М.: Химия, 1981.

18. Елинов Н.П. Основы биотехнологии. – М.: Наука, 1995.

19. Жуков М.Ф. и др. Плазмохимическая переработка углей. – М.: 1990.

20. Караваев М.М. и др. Технология синтетического метанола. – М.: Химия, 1984.

21. Кирпичников ПА. и др. Химия и технология синтетического каучука. – Л.: Химия, 1987.

22. Кутепов А.М. и др. Общая химическая технология. – М.: Высшая школа, 1985.

23. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1981.

24. Лейбович Р.Е. и др. Технология коксо–химического производства. – М.: Металлургия, 1982.

25. Либенсон Г.А. Основы порошковой металлургии. – М.: Металлургия, 1987.

26. Металлургия стали. Под ред. В.И. Явойского и Т.Н. Ойкса. – М.: Металлургия, 1973.

27. Металлургия черных и цветных металлов. – М.: Металлургия, 1993.

28. Николаев А.Ф. Технология пластических масс. –М.–Л.: Химия,1977.

29. Новые процессы органического синтеза. Под ред. СП. Черных.:– М.: Химия, 1989.

30. Общая химическая технология. Под ред. А.Г. Амелина. – М.: Химия, 1977.

31. Основы химической технологии. Под ред. И.Л. Мухленова. – М.: Высшая школа, 1991.

32. Роговин ЗЛ. Основы химии и технологии химических волокон. – М., т. т. 1,2 Химия, 1974.

33. Сассон А. Биотехнология. – М. Мир. 1987.

34. Соколов ГА. Внепечное рафинирование стали. – М.: Металлургия, 1977.

35. Технология пластических масс. Под ред. В.В. Коршака. – М.: Химия, 1976.

36. Тимофеев В.С., Серафимов ЛЛ. Принципы технологии основного органического синтеза. – М. :Химия, 1992.

37. Таиров Ю.М., Цветков В.Ф. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов. – М.: Высшая школа, 1990.

38. Тулин А.Н. и др. Развитие безкоксовой металлургии. – М.: Металлургия, 1987.

39. Уайтхерст и др. Ожижение угля. – М.: Химия, 1986.

40. Уткин Н.И. Металлургия цветных металлов. – М.: Металлургия, 1985.

41. Химия и переработка угля. Под ред: В.Г. Липовича. – М.: Наука, 1988.

42. ШурА.М. Высокомолекулярные соединения. – М.: Высшая школа, 1971.

43. Энциклопедия полимеров, т. т. 1–3. М.: Сов. энциклопедия, 1972–1977.

44. Эрих В.Н. и др. Химия и технология нефти и газа. – Л.: Химия, 1985.

45. Яковлев В.И. Технология микробиологического синтеза. – Л.: Химия, 1987.

Навчальне видання

**Шапорев** Валерій Павлович
**Пляцук** Леонід Дмитрович
**Моісеєв** Віктор Федорович
**Пітак** Інна Вячеславівна
**Манойло** Євгенія Володимирівна
**Васильєв** Михайло Ілліч
**Кузнєцов** Павло Володимирович

**Спеціальне обладнання та процеси органічної хімії**

Підручник

Редактор
Комп’ютерне верстання Пітак І.В.

Формат